

Halogenocuprate(I)



Zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.) der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

vorgelegt von

Sebastian Maderlehner aus
Manigold

im Jahr 2015

Promotionsgesuch eingereicht am: 02.03.2015

Die Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. Arno Pfitzner

Eidesstattliche Erklärung:

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

1. Markus J. Leitl, Axel Bolz, Alexander Schinabeck und Andreas Rausch bei der Messung von Photolumineszenzspektren im Temperaturbereich von 1 bis 310 K und bei der Messung und Auswertung von Abklingzeiten und Quantenausbeuten. Quantenchemische Rechnungen zur Bestimmung der Atomorbitale, die an Grenzorbitale beteiligt sind, wurden von Markus J. Leitl durchgeführt.
2. Veronika Martini und Lisa Weiss bei der Durchführung der Atomabsorptionsspektroskopie und Auswertung der Messdaten.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe eines Promotionsberaters oder anderer Personen in Anspruch genommen. Niemand hat von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

, Regensburg 01.09.2015

Sebastian Maderlehner

Danksagung

An erster Stelle bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner für die Vergabe des überaus spannenden und interessanten Forschungsthemas, das mir große Freiheiten bei meiner Arbeit einräumte. Darüber hinaus danke ich ihm für die fachliche Unterstützung und viele anregende Diskussionen.

Großer Dank geht auch an meine Kollegen am Lehrstuhl (in alphabetischer Reihenfolge) Sharareh Arab-Bagheri, Frederik Bachhuber, Severin Bauer, Sven Bauernfeind, Claudia deGiorgi, Dominik Frank, Daniel Fiedler, Daniel Friedrich, Andrea Furtner, Sebastian Greil, Dominik Gigl, Sebastian Huber, Alois Lecker, Philipp Peter, Florian Pielhofer, Patrick Pohla, Constantin Pompe, Thomas Rödl, Stefan Rommel, Thomas Rothenaigner, Jan Rothballer, Nadia Rück, Alexander Spengler, Max Vilsmeier, Christoph Vitzthumecker, Verena Winkler, Karolina Warzycha, Richard Weihrich und Wenjie Yan für ihre fachliche und menschliche Unterstützung.

Des Weiteren danke ich den Angestellten (in alphabetischer Reihenfolge) Martina Andratschke, Manuele Avola, Daniela Garcia, Freya von Krzivanek, Franz Rau, Ulrike Schießl, Marc Schlosser, Denise Trapp, Katharina Trögl und Florian Truksa für ihre tatkräftige Unterstützung.

Weiterhin bedanke ich mich bei Peter Schroll für die fachliche Unterstützung in organischer Chemie und bei Markus J. Leitl, Axel Bolz, Alexander Schinabeck, Andreas Rausch und Herrn Prof. Dr. Hartmut Yersin für die Unterstützung bei photophysikalischen Untersuchungen und für viele anregende Diskussionen.

Ferner geht mein Dank an Veronika Martini, Lisa Weiss und Herrn Dr. Robert Schupfner für die Messung des genauen Kupfergehalts durch Atomabsorptionsspektroskopie.

Meinen Bachelorandinnen und Bacheloranden (in alphabetischer Reihenfolge) Anna Kohl, Philipp Sohl und Fabian Spitzer danke ich für ihre tatkräftige Mitarbeit.

Nicht zuletzt gilt mein besonderer Dank meiner Frau Sabrina, meinen Kindern Selma und Viggo, meinen Eltern Annemarie und Franz Maderlehner und meiner Schwester Verena Maderlehner für ihre Unterstützung während meiner Studien- und Promotionszeit.

Die praktischen Arbeiten wurden von Oktober 2010 bis August 2014 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg am Arbeitskreis Prof. Dr. Arno Pfitzner durchgeführt.

Diese Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner angeleitet.

Einreichung des Promotionsgesuchs: 02.03.2015

Tag der mündlichen Prüfung: 10.04.2015

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Herr Prof. Dr. Robert Wolf

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. Arno Pfitzner

2. Gutachter: Herr Dr. habil. Richard Weihrich

Weiterer Prüfer: Herr Prof. Dr. Michael Matysik

Inhalte dieser Arbeit wurden zum Teil bereits publiziert:

Kapitel 3.A.2.

S. Maderlehner, A. Pfitzner, Crystal structure of 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane diiodide monohydrate, *Z. Kristallogr.*, **2012**, 227, 569-574.

Kapitel 3.2.3. auszugsweise in

S. Maderlehner, A. Pfitzner, Halocuprate(I) synthesis with in situ alkylated DABCO, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 1556.

Weitere Inhalte wurden auf Tagungen präsentiert:

Kapitel 3.1.1. auszugsweise als **Poster**

$[\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{14}][\text{CuX}_3] - 1,4\text{-Diazoniabicyclo[2.2.2]octane trihalocuprate(I)} (X = \text{Cl, Br, I}) -$

Synthesis, crystal structure and optical properties

S. Maderlehner, M. Leitl, H. Yersin, A. Pfitzner

21. Jahrestagung der deutschen Gesellschaft für Kristallographie **2013**, Freiberg

Kapitel 3.2.3. auszugsweise als **Vortrag**

Halocuprate(I) synthesis with in situ alkylated DABCO

S. Maderlehner, A. Pfitzner,

16. Fachgruppentagung der GDCh Fachgruppe für Festkörperchemie und Materialforschung **2012**, Darmstadt

Kapitel 3.3.1. auszugsweise als **Poster**

$[\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_{13.25}]_{3\infty}[\text{Cu}_{2.75}\text{I}_4] - \text{A unique 3-dimensionally linked iodocuprate(I) containing an I}_{12}\text{-icosahedron,}$

A. Pfitzner, S. Maderlehner;

European Conference of Solid State Chemistry **2011**, Lund (Schweden)

Gliederung

1. Einleitung	1
<hr/>	
1. 1. Halogenocuprate(I)	1
1. 1. 1. Aufbau und Bildungsmechanismen	1
1. 1. 2. Intermolekulare Wechselwirkungen	10
1. 1. 3. Synthesemethoden	13
1. 1. 4. Photophysikalische Eigenschaften	15
1. 2. Motivation	18
2. Experimentelle Methoden	19
<hr/>	
2. 1. Synthesemethoden	19
2. 1. 1. Eduktsynthese und -aufreinigung	19
2. 1. 2. Produktsynthesen	23
2. 1. 2. 1. Synthese in organischen Lösungsmitteln	23
2. 1. 2. 2. Synthese im wässrigen Reaktionsmedium	25
2. 2. Röntgenographische Analysemethoden	26
2. 2. 1. Pulverdiffraktometrie	26
2. 2. 2. Einkristalldiffraktometrie	26
2. 3. Spektroskopische Methoden	28
2. 3. 1. IR- und Ramanspektroskopie	28
2. 3. 2. Diffuse Reflexionsspektroskopie	30
2. 3. 3. Lumineszenzspektroskopie	32
2. 3. 4. Atomabsorptionsspektroskopie	33
2. 4. Thermoanalytische Methoden	34
3. Experimentelle Ergebnisse	35
<hr/>	
3. A. Edukte	36
3. A. 1. Benzyltriethylammoniumiodid	36
3. A. 2. Dabco·2(HI)·(H ₂ O)	39
3. 1. Monomere und isolierte Cluster	46
3. 1. 1. [DabcoH ₂][CuX ₃] (X = Cl, Br, I)	47
3. 1. 2. [NNMePip] ₃ [Cu ₂ I ₅]	60
3. 1. 3. [NNMePip] ₃ [Cu ₃ Br ₆]	66
3. 1. 4. [Cu _x I _x Tmeda ₂] (x = 2, 4)	73

3. 1. 5. [DabcoEt ₂] ₂ [Cu ₄ Br ₈]	81
3. 1. 6. [DabcoEt] ₂ [Cu ₂ Br ₄]	88
3. 1. 7. [DabcoEt] ₂ [Cu ₄ X ₆] (X = Br, I)	93
3. 2. <i>catena</i> -Halogenocuprate(I)	104
3. 2. 1. [DabcoH ₂][Cu ₂ Cl ₄]	105
3. 2. 2. [TmedaH ₂][Cu ₂ X ₄] (X = Cl, Br)	109
3. 2. 3. [DabcoMe ₂][Cu ₂ X ₄] (X = Br, I)	115
3. 2. 4. [DabcoH][Cu ₂ Br ₃]	128
3. 2. 5. [DabcoH ₂][Cu ₃ I ₅]	135
3. 2. 6. [PyrH] ₃ [Cu ₃ I ₆]	141
3. 2. 7. [TmedaH ₂][Cu ₂ I ₃] ₂ und [BzI ₂ NEt ₃][Cu ₂ I ₃]	150
3. 2. 8. [Cu(en)(enMe)] ₂ [Cu ₇ I ₁₁]	156
3. 3. Dreidimensionale Gerüste	166
3. 3. 1. [DabcoH _{1.25-n}] ₄ [Cu _{11+4n} I ₁₆] (n = 0...0.75)	167
3. 3. 2. [TmedaH ₂][Cu ₆ I ₈]	179
4. Zusammenfassung	184
4. 1. Abhängigkeit der Struktur des Anions von der Ladungsdichte des Kations	189
4. 2. Abhängigkeit der Struktur des Anions von Lösungsmitteln und Additiven	192
4. 3. Abhängigkeit von Reaktionszeit und Temperatur	197
4. 4. N-H...X-Cu- und N-H...X-Cu-Wasserstoffbrückenbindungen (X = Cl, Br, I)	201
4. 5. Abhängigkeit der Lumineszenz von der Struktur des Anions	205
5. Literaturverzeichnis	210
6. Softwareverzeichnis	224
7. Anhang	225
7. 1. Verwendete Chemikalien	225
7. 2. Pulverdiffraktogramme	226
7. 3. Auswahl kristalliner Produkte	238

Tabelle 1. Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
ACN	Acetonitril
ATR	Almost total reflection
BzI ⁺ NEt ₃ ⁻	Benzyltriethylammonium
Dabco	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DabcoEt	1-Ethyl-1-azonium-4-azabicyclo[2.2.2.]octan
DabcoEt ₂	1,4-Diethyl-1,4-diazoniumbicyclo[2.2.2]octan
DabcoH	1-Azonium-4-azabicyclo[2.2.2]octan
DabcoH ₂	1,4-Diazoniumbicyclo[2.2.2]octan
DabcoMe ₂	1,4-Dimethyl-1,4-diazoniumbicyclo[2.2.2]octan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	Dimethylformamid
DMFH	Dimethylformamidium
DMSO	Dimethylsulfoxid
en	Ethylendiamin
enMe	mono-N-Methylethylendiamin
HOMO	Highest occupied molecular orbital
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
HNMePip	N-Methylpiperidinium
MOF	Metal-Organic-Framework
Nd:YAG	Neodym dotierter Yttriumaluminiumgranat
NHC-Analyse	Elementaranalyse auf Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff
PMT	Photomultiplier Tube
PyrH	Pyridinium
SBU	Secondary Building Unit
THF	Tetrahydrofuran
Tmeda	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
TmedaH ₂	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiammonium
XLCT	Halogen-Ligand-Charge-Transfer
XMCT	Halogen-Metall-Charge-Transfer

1. Einleitung und Motivation

1. 1. Halogenocuprate(I)

1. 1. 1. Aufbau und Bildungsmechanismen

Wie der Name „Halogenocuprate(I)“ bereits impliziert, handelt es sich bei diesen Verbindungen um anionische Kupfer(I)halogenidcluster der allgemeinen Summenformel $[\text{Cu}_n\text{X}_m]^{(m-n)-}$ (mit $m > n$ und $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Die negative Ladung der Cluster wird durch das Gegenkation ausgeglichen. In der Literatur finden sich verschiedenste Beispiele von Kationen, wobei am häufigsten Tetraalkylammonium- und -phosphoniumkationen Verwendung finden.^[1] Seltener sind Alkalimetallkationen^[2], die häufig als Hydrate^[3] oder Kronenetherkomplexe^[4] vorliegen oder Kupfer(II)komplexe^[5,6]. Protonierte Trialkylamine, Dialkylamine und Monoalkylamine sind Beispiele für seltener verwendete organische Kationen.^[7, 8, 9]

In den späten 70er bis in die frühen 90er Jahre wurde viel Forschung auf dem Gebiet der Halogenocuprate(I) vor allem durch Prof. Dr. Hans Hartl und Prof. Dr. Susan Jagner betrieben, wobei zu diesem Zeitpunkt die Strukturaufklärung und das Verständnis der Bildungsmechanismen im Mittelpunkt des Interesses standen. Bisher sind zu diesem Thema drei Übersichtsartikel in Fachzeitschriften erschienen.^[1, 10, 11]

Es handelt sich bei den Halogenocupraten(I) um eine Verbindungsklasse mit großer struktureller Vielfalt, die aus einer überschaubaren Anzahl von Bausteinen gebildet wird. Am wichtigsten sind hierbei die CuX_4 -Tetraeder ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), zwischen denen sich alle Arten von Verknüpfungen beobachten lassen inklusive Flächenverknüpfungen mit sehr kurzen Abständen $d(\text{Cu}-\text{Cu})$.^[4] Des Weiteren treten auch, zum Teil planare, CuX_3 -Einheiten und lineare bzw. nahezu lineare CuX_2 -Einheiten auf ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$),^[1, 10] s. **Abb. 1.1.1.1**.

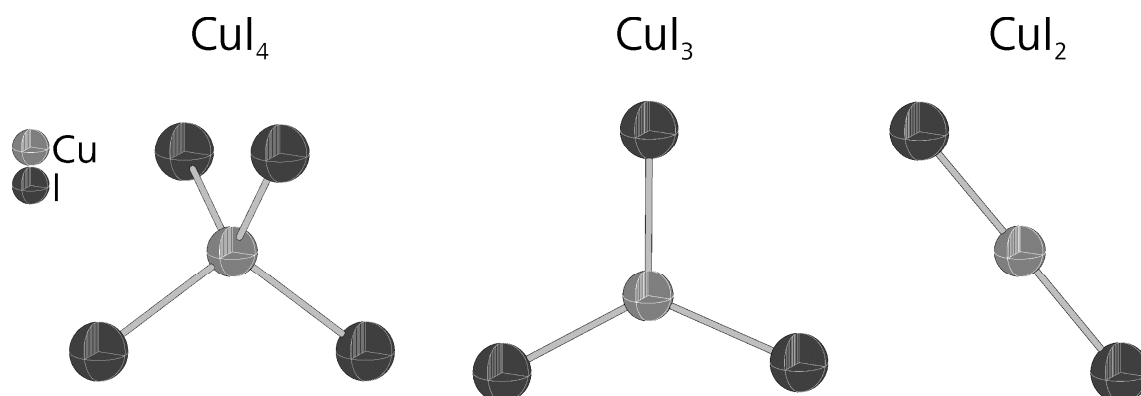


Abb. 1.1.1.1. Verschiedene Baueinheiten in Iodocupraten(I).

1. 1. Halogenocuprate(I)

Häufig bestehen die Komplexanionen einer Verbindung auch aus unterschiedlichen Bausteinen wie beispielsweise CuX_4 -Tetraeder verknüpft mit CuX_3 -Einheiten^[12] oder CuX_3 -Einheiten verknüpft mit linearen CuX_2 Einheiten^[13]. Alle drei dieser in **Abb. 1.1.1.1** gezeigten Bausteine wurden bereits in verschiedenen Verbindungen für jeden der drei unterschiedlichen Halogenoliganden als isolierte Monomere beobachtet.^[1,8,10,14-20]

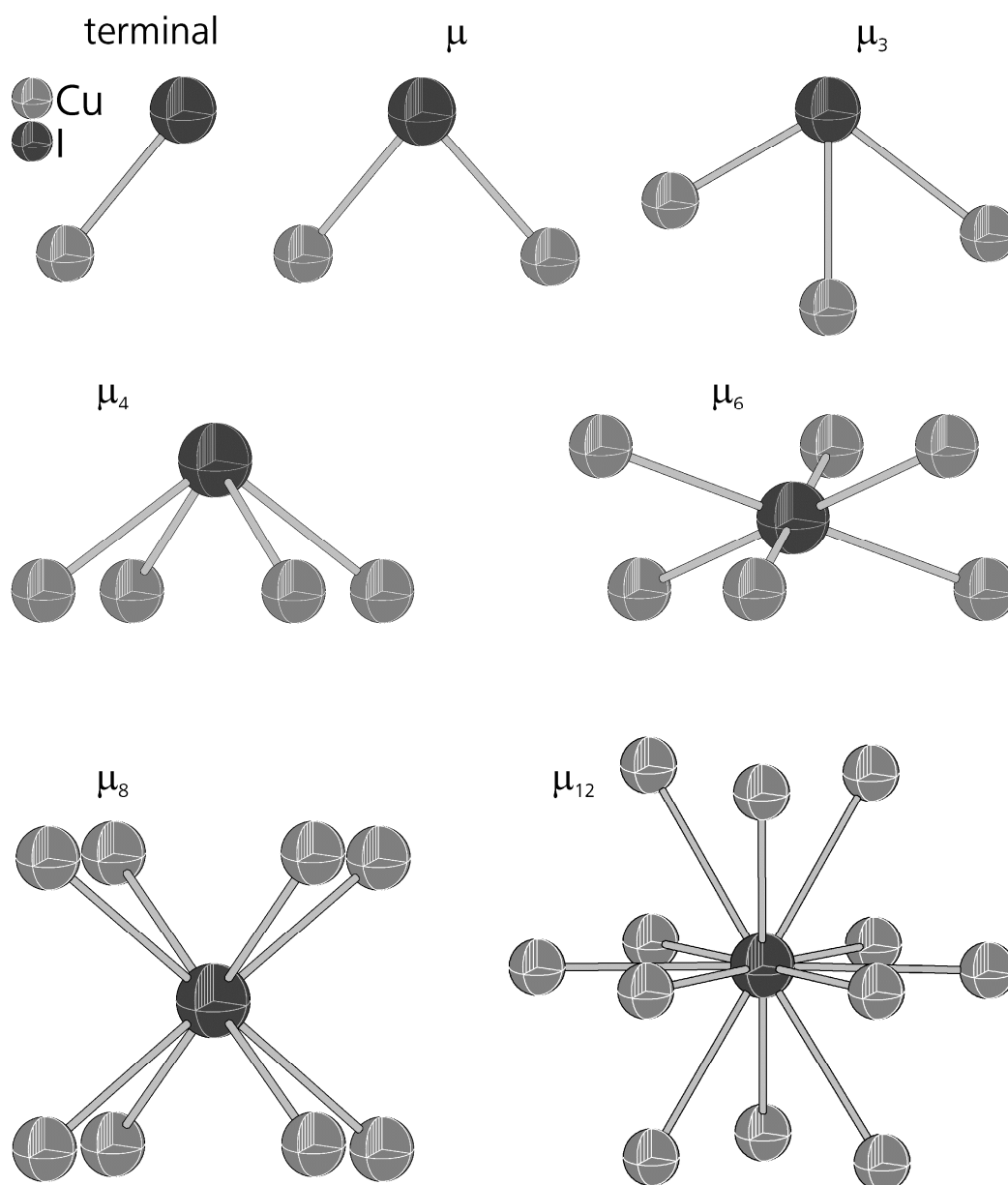


Abb. 1.1.1.2. Unterschiedlich verbrückende Iodoliganden in Iodocupraten(I).^[21-26]

Die Koordination der Halogenatome weist eine noch größere Variabilität auf als die Koordination der Kupferatome, s. **Abb. 1.1.1.2**: Neben terminalen Halogenoliganden, die am häufigsten in isolierten Clustern auftauchen und verständlicherweise ebenso in Monomeren,^[21,27] treten sehr häufig zweifach und dreifach verbrückende Halogenoliganden auf.^[12,13,23] In polymeren Komplexanionen mit Doppel- und Dreifachstrangfragmenten tritt

auch vierfache Verbrückung auf, wobei der Halogenoligand und die vier Kupferatome eine quadratische Pyramide aufspannen.^[24,28] In dreidimensionalen Iodocuprat(I)-Gerüststrukturen treten zusammen mit starker Fehlordnung der Kupferatome auch μ_5 - und μ_6 -Iodoliganden auf.^[25,29] Die höchsten Koordinationszahlen von Iodoliganden die bisher beobachtet wurden sind achtfache und zwölfache Koordination durch Kupferatome. Der kuboktaedrische $[\text{Cu}_8\text{I}_{13}]^{5-}$ -Cluster enthält ein zentrales μ_8 -Iodat, welches würfelförmig durch acht Kupferatome umgeben ist.^[22] In der Literatur findet sich auch ein Beispiel für ein μ_{12} -Iodat, das kuboktaedrisch von zwölf Kupfer(I)atomen umgeben ist.^[26] Eine ähnliche Struktur mit Silberatomen, die kuboktaedrisch um einen Iodoliganden angeordnet sind ist ebenfalls bekannt.^[30] In **Abb. 1.1.1.2** sind die unterschiedlich koordinierenden Iodoliganden dargestellt. Bromo- und Chloroliganden erreichen nicht die hohen Koordinationen wie die Iodoliganden, da die Abstände $d(\text{Cu}-\text{X})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit abnehmender Größe des Halogenoliganden immer kürzer werden. Dadurch vergrößert sich die sterische und elektrostatische Abstoßung der Kupferatome, die um den Halogenoliganden herum angeordnet sind. Es finden sich daher keine Beispiele für Bromo- und Chloroliganden, die mehr als vier Kupferatome verbrücken.

Die tendenzielle Vergrößerung der Abstände $d(\text{Cu}-\text{I})$ mit steigender Koordinationszahl des Iodoliganden zeigt bei der Auftragung dieser Größen gegeneinander einen annähernd linearen Zusammenhang, s. **Abb. 1.1.1.3**.

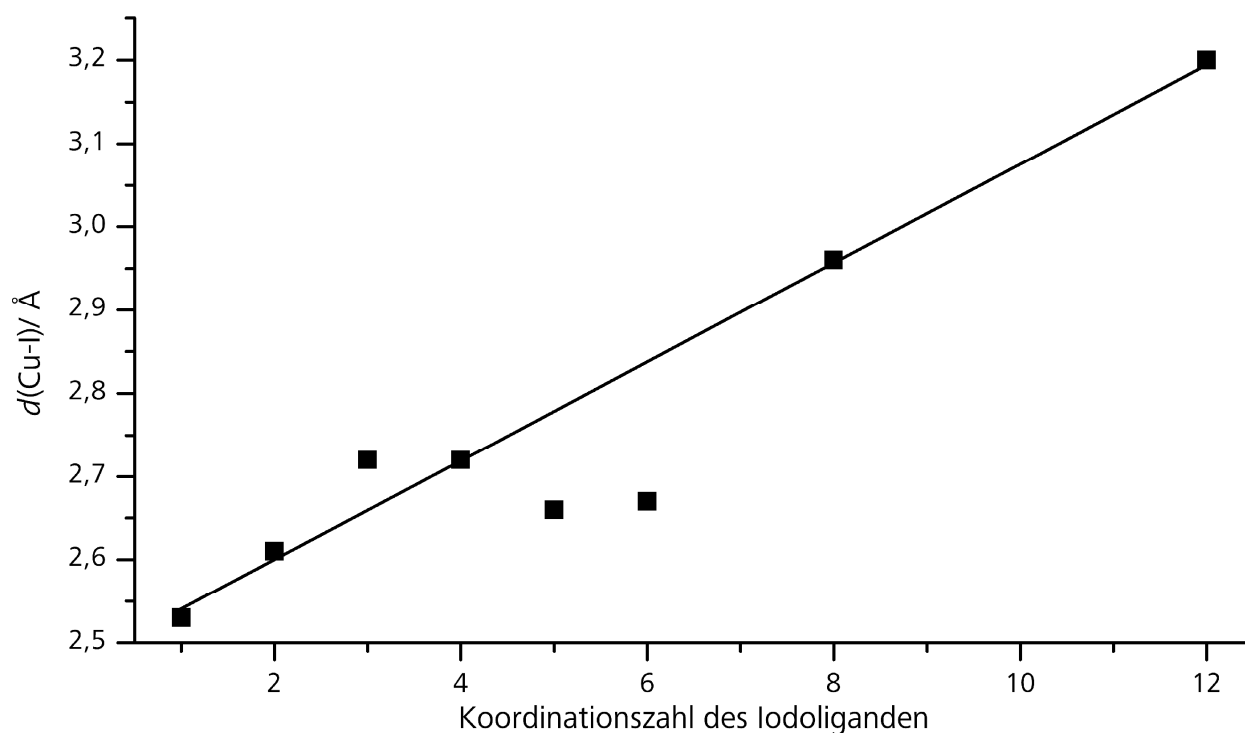


Abb. 1.1.1.3. Zusammenhang zwischen der Koordinationszahl des Iodoliganden und den Abständen $d(\text{Cu}-\text{I})$.

1. 1. Halogenocuprate(I)

Die aufgetragenen Punkte sind Mittelwerte $d(\text{Cu-I})$ die aus repräsentativen Verbindungen gebildet wurden. Die Werte für die terminale Koordination stammen von $\text{Cs}_3[\text{Cu}_2\text{I}_5]$ ^[2], $[\text{PMe}_3\text{Ph}]_3[\text{Cu}_3\text{I}_6]$ ^[27], $[\text{H}_2\text{bpp}][\text{Cu}_2\text{I}_5]$ ^[31] und $[\text{Y}(\text{DMSO})_6(\text{H}_2\text{O})_2][\text{CuI}_3]$ ^[21]. Die Werte für die zweifach verbrückende Koordination stammen von den Verbindungen $\text{Cs}[\text{Cu}_2\text{I}_3]$ und $\text{Rb}[\text{Cu}_2\text{I}_3]$ ^[2], $[(\text{HDMF})(\text{DMF})][\text{Cu}_3\text{I}_4]$ ^[24], $[\text{K}(\text{12-Krone-4-K})_6(\text{H}_2\text{O})][(\text{Cu}_8\text{I}_{13})(\text{Cu}_4\text{I}_6)]$ ^[22] und $[(\text{NH}_4)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}_2\text{I}_4]$ ^[3]. Für die μ_3 -Iodoliganden wurden Werte von den Verbindungen $[\text{PMe}_3\text{Ph}]_3[\text{Cu}_3\text{I}_6]$ ^[27], $[\text{15-Krone-5-Cs}][\text{Cu}_2\text{I}_3]$ ^[4], $[\text{NEt}_4][\text{Cu}_2\text{I}_3]$ ^[23] und $[\text{2,4,6-Triphenylthiopyrylium}][\text{Cu}_2\text{I}_3]$ ^[32] verwendet. Für die μ_4 -Iodoliganden wurden die Daten von $\text{Cs}[\text{Cu}_2\text{I}_3]$ und $[\text{RbCu}_2\text{I}_3]$ ^[2] bzw. von $[(\text{HDMF})(\text{DMF})][\text{Cu}_3\text{I}_4]$ ^[24] verwendet. Die Werte für fünffache und sechsfache Verbrückung stammen von drei Verbindungen, die alle eine sehr ähnliche Iodid-Teilstruktur aufweisen und sich lediglich hinsichtlich des Kupfergehalts, der Besetzung unterschiedlicher Kupferatompositionen und des Protonierungsgrades der organischen Kationen unterscheiden.^[25,29] Für achtfache Verbrückung ist bisher nur die Verbindung $[\text{K}(\text{12-Krone-4-K})_6(\text{H}_2\text{O})][(\text{Cu}_8\text{I}_{13})(\text{Cu}_4\text{I}_6)]$ ^[22] bekannt, wie auch für zwölfwache Verbrückung erst vor kurzem die erste Verbindung $[\text{HPyr}][\{\text{TpMo}(\mu_3\text{-S})_4\text{Cu}_3\}_4(\mu_{12}\text{-I})]$ ^[26] entdeckt wurde. Der Graph zeigt, dass die Zunahme der Cu-I-Bindungslängen beinahe direkt proportional zur Koordinationszahl am Iodoliganden ist. Die Punkte für terminale, μ -, μ_4 -, μ_8 - und μ_{12} -Iodoliganden liegen nahezu auf einer Geraden. Die Bindungslängen am μ_3 -Iodoliganden liegen sichtbar über der Trendlinie. Diese Art der Verbrückung tritt häufig an *catena*-Iodocupraten(I) mit alternierender Flächen- und Kantenverknüpfung auf und zeichnet sich dadurch aus, dass sowohl der Iodoligand als auch die drei verbrückten Kupferatome in einer Ebene liegen. Dadurch decken die hierbei auftretenden Cu-I-Bindungslängen einen vergleichsweise großen Bereich von 2.5 Å bis über 2.8 Å ab und sind im Durchschnitt verhältnismäßig lang.^[23,27,32] Die Bindungslängen an den μ_5 - und μ_6 -Iodoliganden sind im Gegensatz dazu relativ kurz und liegen deutlich unterhalb der Proportionalitätsgeraden. Es wurde bereits auf der vorherigen Seite angemerkt, dass die Werte für die μ_5 -Iodoliganden von lediglich zwei Verbindungen stammen, die einander sehr stark ähneln. Die Werte für die μ_6 -Iodoliganden stammen von einer einzigen Verbindung, welche große Ähnlichkeit mit den beiden Verbindungen, die μ_5 -Iodoliganden enthalten, aufweist. In diesen drei Verbindungen wird ein zentraler Iodoligand durch fünf bzw. sechs Kupferatome koordiniert. Diese sind auf vierzehn bzw. zwölf Positionen fehlgeordnet.^[25,29] In **Abb. 1.1.1.2** ist eine der möglichen Anordnungen von sechs geordneten Kupferatomen abgebildet. Im Gegensatz zur quadratisch pyramidalen Anordnung beim μ_4 -Iodoliganden sind die fünf bzw. sechs

Kupferatome beim μ_5 - bzw. μ_6 -Iodoliganden sehr gleichmäßig um das zentrale Atom verteilt, wodurch offensichtlich geringere Abstände $d(\text{Cu-I})$ realisiert werden können. Da es sich bei den Kupfer(I)-kationen um ein sehr weiches Kation handelt, weisen die Cu-X-Bindungen ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) kovalente Bindungsanteile auf, wobei der kovalente Charakter der Bindungen mit steigender Masse des Halogenoliganden zunimmt. [33]

Die Halogenocuprate(I) lassen sich weiter unterteilen anhand der periodischen Verknüpfung der Bausteine. Die erste Untergruppe sind nulldimensionale Monomere und Cluster, die im Weiteren, in Analogie zu den Inselsilikaten, als Insel-Halogenocuprate(I) bezeichnet werden, wobei die Größe der Cluster vom linearen $[\text{CuCl}_2]^-$ bis zum würfelförmigen $[\text{Cu}_{36}\text{I}_{56}]^{20-}$ reicht. [34,35] Eindimensionale Polymere, die auch als *catena*-Halogenocuprate(I) bezeichnet werden, stellen ebenfalls eine Gruppe innerhalb der Halogenocuprate(I) mit einer Vielzahl an Vertretern dar. [2,3,4,24] Als Letzte sind die zweidimensionalen Schichtstrukturen [31,,36,37,38] und dreidimensionalen Gerüststrukturen [25,29,39] zu nennen, für die sich wesentlich weniger Beispiele in der Literatur finden, als für die beiden anderen Gruppen.

Bei den Monomeren und Insel-Halogenocupraten(I) treten, verglichen mit den stärker kondensierten Halogenocupraten(I), am häufigsten Kupferatome in trigonaler und linearer Koordination auf. Sehr oft wurde bisher der $[\text{Cu}_2\text{X}_4]^{2-}$ -Cluster beschrieben, der aus zwei kantenverknüpften CuX_3 -Einheiten besteht ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). [40,17,41] Beim Bis-Tetraphenylphosphonium-di- μ -iodo-diiodo-dicuprat(I), das ebenfalls einen derartigen Cluster enthält, existieren vier unterschiedliche Polymorphe. [42,43] Sie unterscheiden sich hinsichtlich der relativen Anordnung der Komplexanionen und Kationen sowie der Konformation der Komplexanionen, welche in zwei Verbindungen nahezu planar und in den beiden anderen Verbindungen an der Kantenverknüpfung abgewinkelt ist, s. **Abb. 1.1.1.4**.

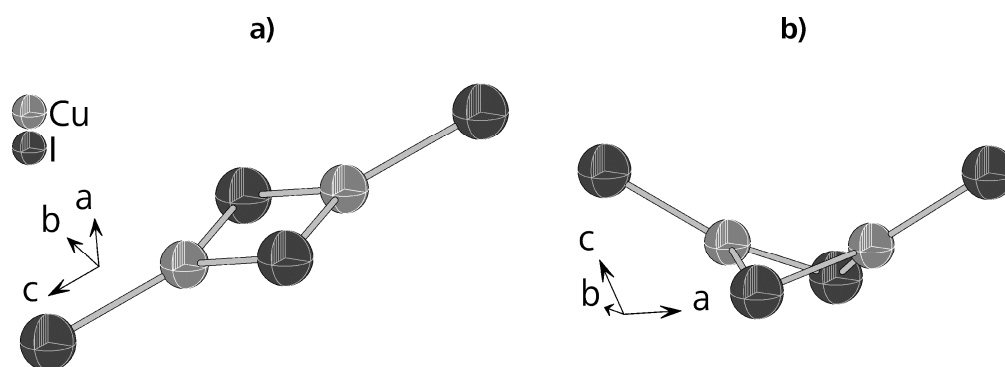


Abb. 1.1.1.4. (a)) Planares und (b)) gewinkeltes Polymorph von $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$. [35, 36]

Bei den *catena*-Halogenocupraten(I) ist das CuX_4 -Tetraeder ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) die dominante Baueinheit. Trotz der weitgehenden Beschränkung auf diese Baugruppe wird eine große

1. 1. Halogenocuprate(I)

strukturelle Vielfalt durch die Vielzahl möglicher Verknüpfungsmuster der Baueinheiten erreicht.

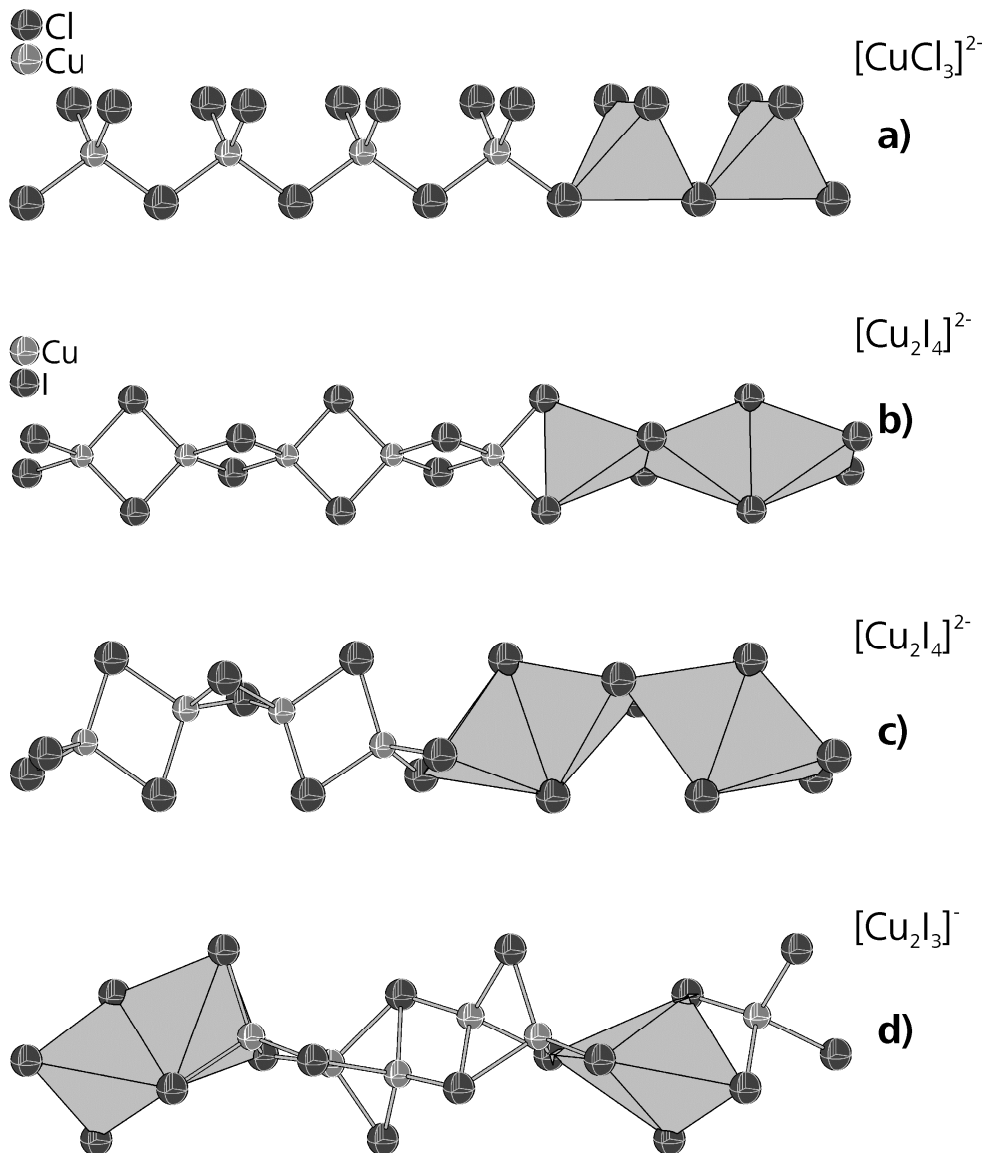


Abb. 1.1.1.5. Beispiele für unterschiedliche Verknüpfungsmuster von Polyanionen aus CuX_4 -Tetraedern ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).^[43,32,23]

Bisher wurden Tetraeder, die ausschließlich über Ecken^[44], ausschließlich über Kanten^[3] und abwechselnd über Kanten und Flächen^[23] verknüpft sind, beobachtet. Bei dem ausschließlich über transständige Kanten verknüpften Einzelstrang wurden zwei unterschiedliche Konformere beobachtet. In $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4]_2[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{[3]}$ liegt der Strang beispielsweise gestreckt vor wie die Kette aus SiSi_4 -Tetraedern in SiSi_2 ^[45], s. **Abb. 1.1.1.5 b)**. Im anderen Konformer ist der Strang wie in $[(\text{NH}_4)_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}_2\text{I}_4]^{[3]}$ an jeder zweiten Kantenverknüpfung in entgegengesetzter Richtung abgewinkelt wodurch eine im Zickzack verlaufende Kette entsteht, s. **Abb. 1.1.1.5 c)**. Zusätzlich wurden auch Doppelstränge^[2,28] und sogar ein Dreifachstrang^[24] aus kantenverknüpften CuX_4 -Tetraedern beobachtet, wobei hier zwischen diagonal benachbarten

CuX_4 -Tetraedern logischerweise auch Eckenverknüpfungen auftreten ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), s. **Abb. 1.1.1.6.**

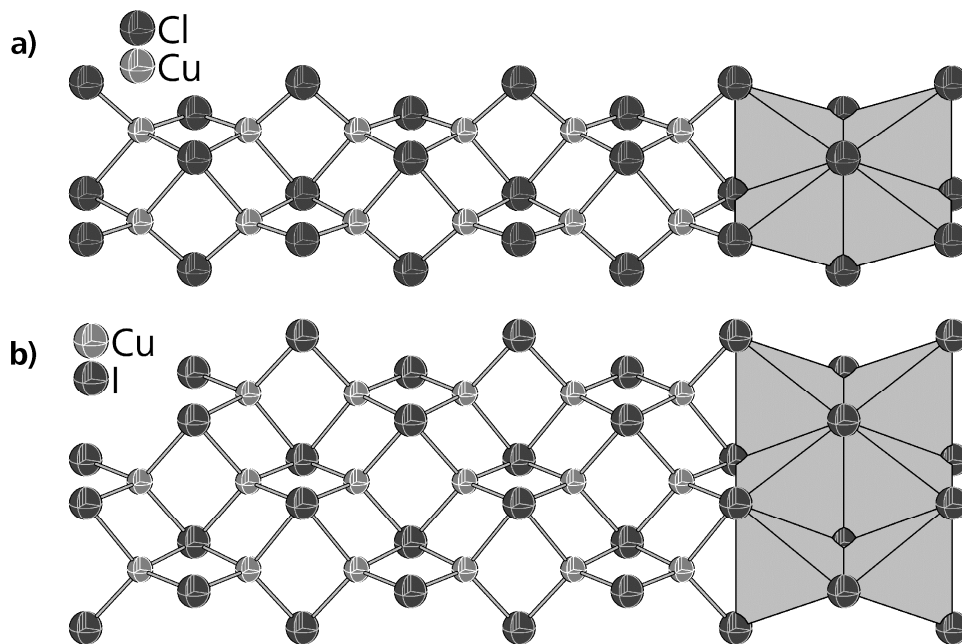


Abb. 1.1.1.6. (a) Cu_2Cl_3 -Doppelstrang^[28] und (b) Cu_3I_4 -Dreifachstrang^[24].

Von dem fast ausschließlich in Iodocupraten(I) auftretenden Polyanion, welches aus abwechselnd flächen- und kantenverknüpften CuI_4 -Tetraedern besteht und die Summenformel $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$ besitzt, existieren sogar drei verschiedene Konformere, s. **Abb. 1.1.1.7.** Zur Unterscheidung betrachtet man den Strang als Kette von kantenverknüpften Cu_2I_2 -Rhomben, bei denen die Kupferatome von zusätzlichen μ -Iodoliganden koordiniert werden. Anhand der relativen Position von vier benachbarten μ -Iodoliganden können die Polymorphe leicht unterschieden werden.^[4] Am häufigsten ist der Fall, dass die Iodoliganden abwechselnd ober- und unterhalb der Kette aus Rhomben stehen, was als *up down up down* Abfolge bezeichnet wird.^[23] Weniger häufig aber dennoch verbreitet ist die abwechselnde Anordnung von jeweils zwei ober- und unterhalb der Kette liegenden Iodoliganden, was als *up up down down* Abfolge bezeichnet wird.^[4] Beim letzten Isomer liegen alle μ -Iodoliganden auf der gleichen Seite der Kette aus Cu_2I_2 -Rhomben. Durch diese *up up up up* Abfolge liegt das Polyanion in einer helikalen Struktur vor,^[32] s. **Abb. 1.1.1.7.**

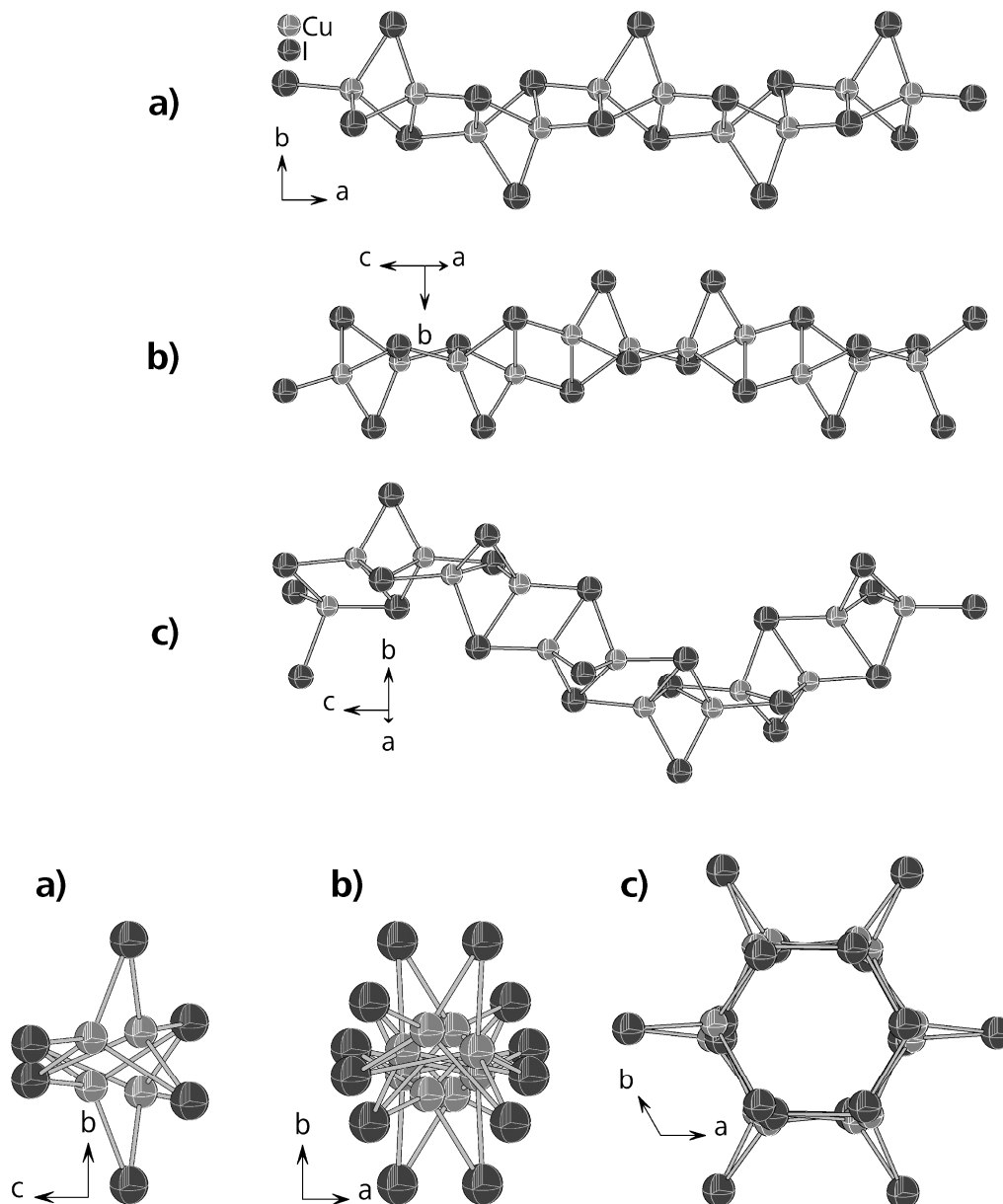


Abb. 1.1.1.7. Isomere von $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$ mit (a)) *up down up down*^[23], (b)) *up up down down*^[4] und (c)) *up up up up*^[32] Abfolge der μ -Iodoliganden

Die Größe des Clusters und die Art der auftretenden Bausteine hängen bei Halogenocupraten(I) stark ab von der Größe und Ladungsdichte des Kations. Große Kationen mit geringer Ladungsdichte bevorzugen kleine, monomere Komplexanionen mit niedriger Koordinationszahl der Kupferatome, während kleine, hoch geladene Kationen meist zur Bildung polymerer Komplexanionen aus CuX_4 -Tetraedern ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) führen.^[1,10] Dies stellt einen Unterschied zu den Zintl-anionen dar, bei denen die Größe der Kationen proportional zur Größe der Anionen ist und sich beispielsweise mit isolierten Alkalimetallkationen^[46,47] wesentlich kleinere Cluster bilden als mit Kryptanden^[48] oder Kronenetherkomplexen^[47] der Alkalimetalle.

Die Synthese der Verbindungen erfolgt fast ausschließlich in Lösung. Dadurch wird die Struktur des im Festkörper vorliegenden Komplexanions auch durch die in Lösung vorliegenden Spezies bestimmt. Eine Reihe von spektroskopischen Experimenten^[1, 49] und Leitfähigkeitsanalysen^[50-52] wurde in der Vergangenheit durchgeführt um die Frage nach den vorliegenden gelösten Spezies zu klären. Es zeigte sich, dass in Lösung vor allem anionische Cluster mit ein bis zwei Kupferatomen vorliegen wobei in organischen Lösungsmitteln auch neutrale und zum Teil sogar kationische Cluster auftraten.^[1, 50-52] Massenspektrometrische Analysen mit Elektronensprayionisation zeigten auch das Auftreten von Clustern mit bis zu sechs Kupferatomen.^[1]

Der gegenwärtige Stand der Forschung ist, dass die Halogenocuprate(I) eine Klasse von Verbindungen darstellen deren strukturelle Vielfalt erst bei der Kristallisation aus der Lösung zustande kommt und daher nahezu ausschließlich kinetischer Reaktionskontrolle unterworfen ist.^[1]

1. 1. 2. Intermolekulare Wechselwirkungen

Es handelt sich bei den Halogenocupraten(I) um ionische Festkörper, daher ist der überwiegende Energiebeitrag zur Gesamtenergie elektrostatischer Natur und eine Folge von Kation-Anion-Anziehung und Kation-Kation- bzw. Anion-Anion-Abstoßung. Zusätzlich zu diesen ungerichteten Wechselwirkungen treten allerdings auch noch mehrere gerichtete Wechselwirkungen mit geringerem, aber nicht zu vernachlässigendem, Energiebeitrag auf.^[1]

An erster Stelle sei hier die Ausbildung schwacher Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasserstoffatomen der C-H-Bindungen der Kationen und den Halogenoliganden des Komplexanions erwähnt,^[1, 53, 54] die auch in Alkylammoniumhalogeniden beobachtet werden kann.^[55] Der Energiebeitrag dieser Bindungen ist mit ca. 1-2 kcalmol⁻¹ gering, aber da eine große Zahl dieser Bindungen ausgebildet werden kann, ist die Summe der Energiebeiträge nicht zu vernachlässigen.^[1] Die Ausbildung dieser C-H...X-M-Wasserstoffbrückenbindungen (X = Cl, Br, I) ist auch der Grund dafür, dass 98% der bekannten Halogenocuprate(I) lösungsmittelfrei auskristallisieren.^[1] Es sind nur wenige Hydrate bzw. Solvate in der Literatur zu finden.^[32, 56] Die Abstände $d(\text{H}\cdots\text{X})$ (X = Cl, Br, I) variieren sehr stark innerhalb der Verbindungsklasse. In jedem Halogenocuprat(I) sind jedoch derartige Bindungen zu finden, die kürzer sind als die Summe der van der Waals Radien des Wasserstoffatoms und des jeweils vorliegenden Halogenatoms,^[57] s. **Tabelle 1.1.2.1.**

Tabelle 1.1.2.1. Van der Waals Radien von Halogen- und Wasserstoffatomen.^[57]

Halogenatom	v. d. Waals Radius/ Å	v. d. Waals Radius H-Atom/ Å	Σ / Å
Cl	1.75		2.95
Br	1.85	1.20	3.05
I	1.98		3.18

Wesentlich stärkere Wasserstoffbrückenbindungen können zwischen den Ammonium N-H-Gruppen von protonierten, tertiären, sekundären und primären Alkylaminen und den Halogenoliganden der Komplexanionen ausgebildet werden. Gleichermäßen verhält es sich mit den Wassermolekülen der Hydrate von Alkalimetallkationen. Durch die größere Polarität der N-H- bzw. O-H-Bindung im Vergleich zur C-H-Bindung handelt es sich bei den Ersteren um bessere H-Brückendonoren.^[53] Die Abstände $d(\text{H}\cdots\text{X})$ (X = Cl, Br, I) sind bei Ammoniumprotonen in der Regel durch die größere Bindungsstärke auch kürzer als die Abstände $d(\text{H}\cdots\text{X})$ (X = Cl, Br, I) zu den Wasserstoffatomen der Alkyl- oder Arylgruppen der Kationen, sofern die Packung der Moleküle dies zulässt.

Gerichtete Wechselwirkungen treten in Halogenocupraten(I) nicht nur zwischen Kationen und Anionen sondern auch zwischen benachbarten Kationen auf, wobei diese Wechselwirkungen auf Arylarsonium-, Arylphosphonium- oder Arylammoniumkationen beschränkt sind. Es handelt sich hierbei laut S. Jagner, C. Hasselgren-Arnby und I. Dance um attraktive Aryl-Aryl-Wechselwirkungen.^[1]

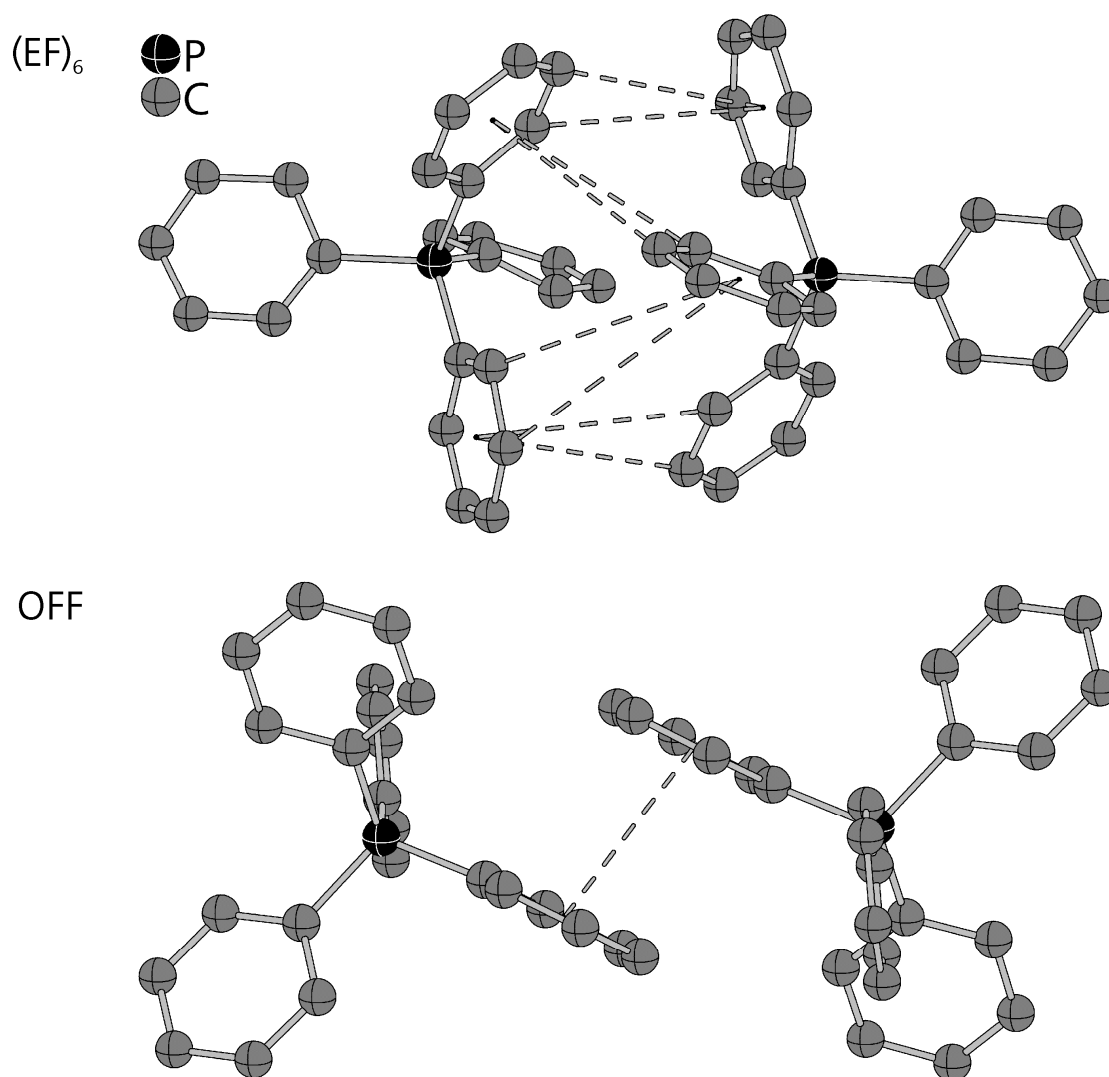


Abb. 1.1.2.1. $(EF)_6$ -^[43] und OFF-Wechselwirkungen^[42]. Bei der $(EF)_6$ -Wechselwirkung sind die beiden Bindungen im Hintergrund aus Gründen der Übersicht nicht gezeigt. Bindungen sind zwischen Ringschwerpunkten und zwischen Atomen an der Ringkante und Ringschwerpunkt eingezeichnet.

Diese treten auf zwischen der Fläche eines aromatischen Ringes und der Kante eines benachbarten Ringes (EF; edge-to-face) bzw. zwischen zwei benachbarten parallelen aber gegeneinander versetzten Phenylringen (OFF; offset-face-to-face),^[1,58] s. **Abb. 1.1.2.1.** Sind mehr als zwei aromatische Ringe an der Interaktion beteiligt, so wird deren Zahl als Index an die Bezeichnung der Wechselwirkung angefügt, wie zum Beispiel in $(EF)_6$. In einer anderen Variante der EF-Wechselwirkung kann es auch sein, dass nur eine Ecke des Phenylringes auf

1. 1. Halogenocuprate(I)

die Fläche des benachbarten Phenylringes ausgerichtet ist. Dies wird als VF-Wechselwirkung bezeichnet (vertex-to-face). Je nachdem wie viele Phenylringe an einem Kation vorliegen können auch mehr als zwei Ringe an einer EF-Wechselwirkung beteiligt sein, während die OFF-Wechselwirkung lediglich zwischen zwei Phenylringen stattfindet.^[58] Isolierte Phenylwechselwirkungen, die genau einer der beschriebenen Arten zuzuordnen sind, sind selten. Häufig treten Kombinationen von zwei oder drei nebeneinander vorliegenden Wechselwirkungen auf,^[58] die zum Teil zu einer starken Vernetzung der einzelnen Kationen führen.^[59-62] Laut neueren theoretischen Betrachtungen sind derartige Wechselwirkungen destabilisierend und tauchen nur in ionischen Festkörpern auf weil die Kation-Kation-Wechselwirkung durch die stabilisierende Anion-Kation-Wechselwirkung überkompensiert wird.^[63]

Die unterschiedliche räumliche Verteilung isomerer Komplexanionen und identischer Kationen, die zur Ausbildung unterschiedlicher gerichteter Wechselwirkungen führt, kann zur Folge haben, dass sich mehrere Polymorphe einer Verbindung simultan in einem Syntheseansatz bilden, da der Energieunterschied zwischen den unterschiedlichen Anordnungen der Moleküle vernachlässigbar klein ist.^[42,43,1]

1. 1. 3. Synthesemethoden

Wie bereits erwähnt, werden Halogenocuprate(I) nahezu ausschließlich in Lösung synthetisiert. Eine Ausnahme hierzu stellen die Verbindungen $[\text{Hg}_6\text{As}_4][\text{CuX}_3]_2$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) dar, die sich in Festkörperreaktionen bilden.^[64] Erschwert werden die Synthesen in Lösung vor allem durch die äußerst geringe Löslichkeit der Kupfer(I)halogenide. Unter den organischen Lösungsmitteln ist die Löslichkeit in DMSO und Acetonitril am größten. Durch Zugabe von Kaliumhalogeniden kann die Menge an gelöstem Kupfer(I)halogenid im wässrigen oder alkoholischen Medium erhöht werden. Dies lässt sich dadurch erklären, dass durch den Halogenidüberschuss in Lösung vermehrt leichter lösliche Halogenocuprat(I) Komplexanionen $[\text{CuX}_2]^-$, $[\text{CuX}_3]^{2-}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) usw. gebildet werden, was durch spektroskopische Untersuchungen^[49] und Leitfähigkeitsmessungen^[50-52] an entsprechenden Lösungen belegt wurde. Trotz der geringen Löslichkeit finden die meisten Synthesen in organischen Lösungsmitteln wie Aceton oder Acetonitril statt, wobei Kupfer(I)halogenide und Alkylammoniumhalogenide als Edukte eingesetzt werden.^[15,17] Bei Iodocupraten(I) ist es alternativ möglich Kupfer(I)iodid in situ aus elementarem Kupfer und Iod zu bilden^[56] oder die entsprechenden Alkylammoniumtriiodide an Stelle von Iod einzusetzen.^[65] Bei Synthesen, die zur Bildung von Kronenetherkomplexen als Kationen führen, werden die Kupfer(I)halogenide und Kronenethermoleküle erst in wässriger Alkalimetallhalogenidlösung gelöst und anschließend Aceton zugegeben.^[23,66] In der Literatur finden sich auch Beispiele für die Verwendung von Kupfer(II)halogeniden oder Kupfer(II)oxid als Edukt,^[6,9] wobei die Reduktion entweder mit Eisen(II)halogeniden oder elementarem Kupfer in einer Komproportionierungsreaktion^[9] bzw. in einem Fall auch mit Ethylendiamin^[6] erfolgte. Bei Verwendung von Kupfer(II)oxid wird zusätzlich noch eine ausreichende Menge Halogenwasserstoffsäure zugegeben.^[9]

Generell ist es empfehlenswert die Reaktionsmischung vor der Kristallisation heiß zu filtrieren sofern eine unlösliche Komponente im Überschuss zugegeben wurde. Vor allem elementares Kupfer wird in Synthesen von Iodocupraten(I) oft im Überschuss zugesetzt.^[56] Die Komponenten, die das Kation für das Produkt beisteuern, müssen in den meisten Fällen nicht abgetrennt werden, da sie im Reaktionsmedium meist ausreichend löslich sind. Sollte es erforderlich sein sie dennoch abzutrennen, muss nach dem Auskristallisieren des Produkts das Lösungsmittel entfernt und das kristalline Produkt mehrfach gewaschen werden.

Bei der Verwendung von Kupfer(I)halogeniden im aprotischen, organischen Medium kann die Löslichkeit durch Zugabe von Kaliumhalogeniden kaum erhöht werden, da die

1. 1. Halogenocuprate(I)

Kaliumhalogenide sich nicht im organischen Lösungsmittel lösen.

Zur Erhöhung der Löslichkeit in derartigen Lösungsmitteln wird häufig auf Solvothermalsynthesen zurückgegriffen. Der hohe Dampfdruck und die hohen Temperaturen die bei diesen Reaktionen vorliegen werden auch benutzt, um in situ Alkylierungen durch Alkoholmoleküle an den organischen Kationen zu ermöglichen.^[31,67,68] Streng genommen bezeichnet man nur Synthesen in Lösungsmitteln oberhalb des kritischen Punktes als Solvothermalsynthesen bzw. Hydrothermalsynthesen, der Begriff wird jedoch mittlerweile auch für Reaktionen die lediglich oberhalb des Siedepunkts des Lösungsmittels ablaufen und sogar für Reaktionen knapp unterhalb des Siedepunkts verwendet. Für derartige Reaktionen werden geeignete Stahlautoklaven mit Teflonauskleidung verwendet, s. **Kapitel 2.1.2.1**. Wenn die Reaktionsmischung sich in einer Ampulle im Autoklaven befindet ist es nötig Wasser oder ein anderes Lösungsmittel in den Autoklaven zu füllen, um einen Gegendruck auszuüben, der dem Bersten der Ampulle entgegenwirkt. Durch diese Synthesen bei höheren Temperaturen macht man sich die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit zu nutze. In diesen Hydrothermal- bzw. Solvothermalsynthesen ist es möglich die vollständige Umsetzung des Kupfer(I)halogenids dadurch zu gewährleisten, dass das Alkylammoniumhalogenid im leichten Überschuss zugegeben wird. Der Überschuss bleibt dann nach der Reaktion im Lösungsmittel gelöst und kann abgegossen bzw. ausgewaschen werden.

Darüber hinaus sollte die Synthese und Aufarbeitung soweit möglich in Schutzgasatmosphäre unter Luftausschluss erfolgen, da alle Kupfer(I)verbindungen eine gewisse Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff aufweisen. Bei den Halogenocupraten(I) nimmt die Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff von Chlorocupraten(I) über Bromocuprate(I) bis zu den Iodocupraten(I) und mit zunehmender Vernetzung der Komplexanionen ab. Dies zeigt sich daran, dass Chlorocuprate(I), die Monomere, isolierte Cluster oder selbst 1D-Polymere enthalten, sich innerhalb von wenigen Minuten zu verfärben beginnen und innerhalb von Zeiten unterhalb einer Stunde vollständig zersetzt werden, während Iodocuprate(I) mit eindimensionaler oder höherer Vernetzung über viele Tage ohne sichtbare Veränderung an Luft haltbar sind.

1. 1. 4. Photophysikalische Eigenschaften

Das Interesse an den Halogenocupraten(I) ist nicht nur auf ihre strukturelle Vielfalt beschränkt. Vor allem in jüngerer Zeit stehen auch die photophysikalischen Eigenschaften und hier besonders die Photolumineszenz gleichermaßen im Fokus des Interesses.

Viele Halogenocuprate(I)^[31,56,68] und auch neutrale Kupfer(I)halogenid-Cluster^[69-72] zeigen im Festkörper und zum Teil auch in Lösung^[49] sichtbare Lichtemission bei Anregung mit UV-Licht. Im Gegensatz zu den Linienemissionen der Seltenerdphosphore^[73] handelt es sich um sehr breitbandige Emissionen mit Halbwertsbreiten bis über 100 nm, s. **Abb. 1.1.4.1**.

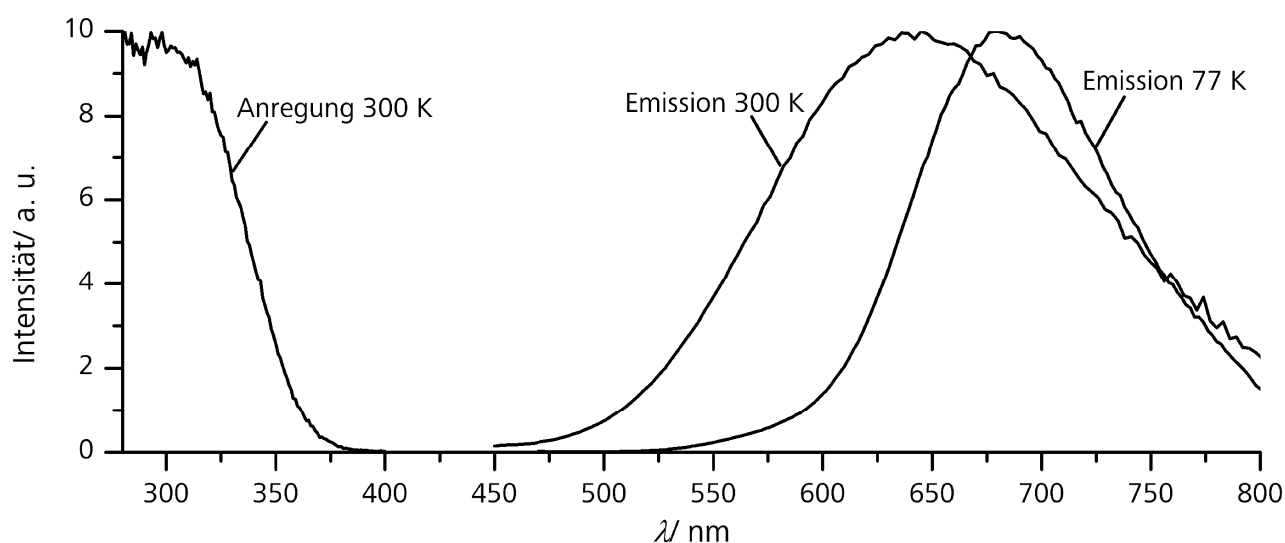


Abb. 1.1.4.1. Anregungs- und Emissionsspektren von $[\text{HNMePip}]_3[\text{Cu}_3\text{Br}_6]$, s. **Kapitel 3.1.3**.

Die $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$ Verbindungen (L = organischer, aromatischer Alkylaminligand) stellen hierbei das System dar, welches durch experimentelle und theoretische Betrachtungen am genauesten untersucht wurde.^[72,74-86] Der zentrale Cluster dieser Verbindungen besteht aus einem $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$ -Heterocuban, welches aus sich durchdringenden Cu_4^- und I_4^- -Tetraedern gebildet wird. Die Alkylaminliganden binden terminal an die vier Kupferatome. Die bisherigen Untersuchungen kommen zu dem Ergebnis, dass die beobachteten Emissionen mehreren verschiedenen elektronischen Übergängen zugeordnet werden können. Zum einen handelt es sich um $d-s$ -Übergänge an den Kupferatomen, deren Elektronenkonfiguration sich dadurch von $3d^{10} 4s^0$ auf $3d^9 4s^1$ ändert. Dadurch werden bindende Wechselwirkungen zwischen den Kupferatome innerhalb der Cluster ermöglicht. Des Weiteren können Charge-Transfer-Prozesse ablaufen, wie Halogen-Metall-Charge-Transfer-Übergänge (XMCT) oder Halogen-Ligand-Charge-Transfer-Übergänge (XLCT) zwischen den Halogenid Liganden und den π^* -Orbitalen der Arylaminliganden. Zum Teil laufen auch Kombinationen von Übergängen an

1. 1. Halogenocuprate(I)

den Kupferatomen und Charge-Transfer-Prozessen ab. Darüber hinaus wird der angeregte Zustand, sofern der Cluster mehrere Kupferatome enthält, meistens über diese delokalisiert. Daneben treten auch vollständig ligandzentrierte Übergänge auf.^[72,74-86] Das HOMO von Kupfer(I)halogenid-Clustern besteht, unabhängig von der Art weiterer Liganden, hauptsächlich aus den *d*-Orbitalen der Kupferatome und daneben zu einem kleinen Teil aus den *p*-Orbitalen der Halogenoliganden.^[72,74-86] Alle genannten Verbindungen weisen sehr große Stokes-shifts auf. Zum einen wird dies durch die bindenden Wechselwirkungen, die durch die veränderte Elektronenkonfiguration am Kupferatom zu Stande kommen und eine Verkürzung der Abstände *d*(Cu-Cu) in den Clustern bewirken, verursacht. Zum anderen hat die Delokalisierung des angeregten Zustandes über den gesamten Cluster einen analogen Effekt.^[72,74-86] Ersteres wird durch Experimente in Lösung gestützt, da die Stokes-shifts im Vergleich zum Festkörper hier noch stärker in Erscheinung treten. In Lösung sind die Cluster besser im Stande bei einer veränderten Bindungssituation zu relaxieren als in der wesentlich starreren Festkörperstruktur.^[85] Das LUMO der Halogenocuprate(I) wird fast ausschließlich aus den unbesetzten 4*s*- und 4*p*-Orbitalen der Kupferatome gebildet. In Clustern, bei denen zusätzliche organische Liganden an die Kupferatome koordinieren, können tiefliegende π^* -Akzeptorniveaus auch einen Beitrag zum LUMO leisten. Die auftretenden Übergänge haben demnach den Charakter einer kupferzentrierten *d-s*-Anregung vermischt mit einem XMCT-Übergang oder einem XLCT-Übergang sofern der Ligand über tiefliegende Akzeptorniveaus verfügt. XMCT-Übergänge und *d-s*-Übergänge an den Kupferatomen treten folglich sowohl bei den Halogenocupraten(I) als auch bei neutralen Kupfer(I)halogenidclustern mit zusätzlichen organischen Liganden auf. Das Emissionsverhalten isostruktureller Komplexe mit unterschiedlichen Halogenatomen ist ebenfalls in beiden Systemen identisch. Mit zunehmender Elektronegativität bzw. mit zunehmendem Ligandenfeld des Halogenoliganden in der Reihe $I < Br < Cl$ wird die Lage des Emissionsmaximums immer weiter ins Rote verschoben. Dies liegt daran, dass die Kupfer *d*-Orbitale durch das stärkere Ligandenfeld stärker aufgespalten werden, wodurch das HOMO angehoben wird und der HOMO-LUMO-Abstand sinkt.^[71,83,84,87,88]

Ein weiteres, interessantes Phänomen ist die Temperaturabhängigkeit der Position des Emissionsmaximums von Kupfer(I)halogenidverbindungen und anderen Kupfer(I)komplexen. Zum Teil wird hier beim Abkühlen von Raumtemperatur auf Flüssigstickstofftemperatur eine Rotverschiebung beobachtet. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Separation zwischen angeregtem Triplett-Zustand T_1 und angeregtem Singulett-Zustand S_1 so gering ist, dass

bereits bei Raumtemperatur thermische Anregung vom Triplett-Zustand in den wesentlich kurzlebigeren Singulett-Zustand beobachtet werden kann. s. **Abb. 1.1.4.2**. Dies wird auch als Singulett-Harvesting-Prozess bezeichnet.^[71,88-91] Die Rotverschiebung des Emissionsmaximums geht in diesem Fall immer einher mit einer drastischen Verlängerung der Fluoreszenzlebensdauer beim Abkühlen.

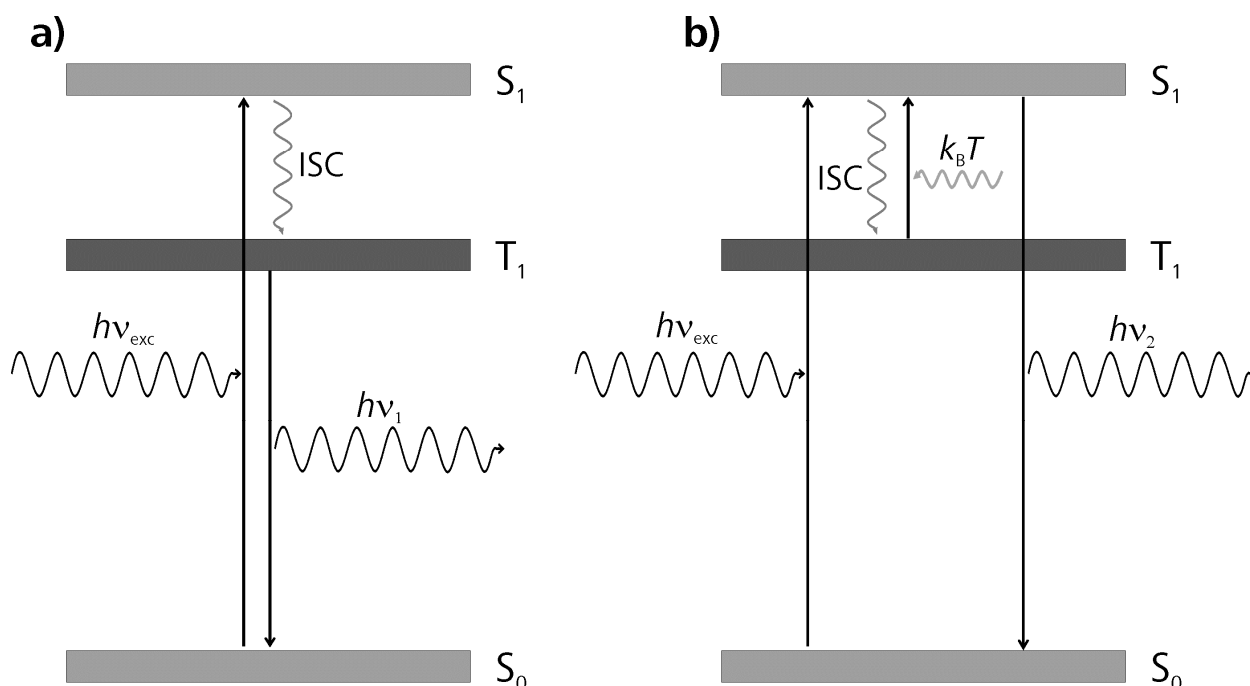


Abb. 1.1.4.2. Schematische Darstellung der Anregung und Emission (a) ohne Singulett-Harvesting und (b) mit Singulett-Harvesting. ($\nu_{\text{exc}} > \nu_2 > \nu_1$)

Bei der Anregung mit einem UV-Photon wird der Cluster in den S_1 -Singulett-Zustand angeregt, der durch interne Prozesse in den T_1 -Triplett-Zustand übergeht, was als inter-system-crossing (ISC) bezeichnet wird. Im Normalfall erfolgt dann die Emission aus dem Triplett-Zustand. Beim Singulett-Harvesting besteht ein Gleichgewicht zwischen ISC und thermischer Anregung vom T_1 -Zustand in den S_1 -Zustand. Durch die geringe Lebensdauer des S_1 -Zustandes erfolgt die Emission in diesem Fall nahezu ausschließlich aus diesem Zustand mit, im Vergleich zur Emission aus dem Triplettzustand, sehr kurzen Abklingzeiten und hoher Quantenausbeute.^[71,88-91] Es handelt sich also um eine Fluoreszenz und nicht um eine Phosphoreszenz. Der Prozess wird auch als thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (thermally activated delayed fluorescence - TADF) bezeichnet, da die Emission zwar wesentlich kürzere Abklingzeiten aufweist als die Phosphoreszenz aber wesentlich längere Abklingzeiten als eine echte Fluoreszenz zeigt.^[71,88-91] In jedem Fall kann bei allen lumineszierenden Kupfer(I)halogenidverbindungen beim Abkühlen eine deutliche Verringerung der Halbwertsbreite der Emissionsbande beobachtet werden.

1. 2. Motivation

In dieser Arbeit wurde neben der Synthese und Strukturaufklärung neuer Verbindungen viel Aufmerksamkeit auf die äußerst interessanten photophysikalischen Eigenschaften der Verbindungen gerichtet und versucht Zusammenhänge zwischen der Struktur und diesen Eigenschaften abzuleiten. Ein weiterer wichtiger Punkt war das Studium der Einflüsse von diversen Additiven und von verschiedenen Lösungsmitteln auf den Ablauf der Synthese und das resultierende Produkt, wobei die Additive zum Teil als Reaktionspartner für die Kationen wirkten während sie in anderen Fällen äußerst interessante strukturdirigierende Einflüsse zeigten ohne sichtbar als Reaktionspartner zu fungieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich protonierte Alkylammoniumkationen verwendet, da bereits sehr umfangreiche Forschung mit Tetraalkylammoniumkationen betrieben wurde. Dadurch bot sich auch die Gelegenheit die Einflüsse von N-H \cdots X-Cu-Wasserstoffbrückenbindungen ($X = \text{Cl, Br, I}$) zu studieren und mit den, bereits ausgiebig untersuchten, Einflüssen der C-H \cdots X-Cu-Bindungen zu vergleichen. Bei den verwendeten Aminen handelt es sich um das einfache aromatische Amin Pyridin und um die Trialkylamine Dabco, Tmeda und N-Methylpiperidin, wobei es sich bei Dabco und Tmeda um Diamine handelt, s. **Kapitel 2.1.1**.

2. Experimentelle Methoden

2. 1. Synthesemethoden

2. 1. 1. Eduktsynthese und -aufreinigung

Die zur Synthese von Halogenocupraten(I) verwendeten Kupfer(I)halogenide wurden vor der Verwendung aufgereinigt, da diese, bedingt durch Oxidationsprozesse mit Luftsauerstoff, Verunreinigungen aufwiesen. Dies zeigt sich besonders deutlich an den Pulverdiffraktogrammen von Roh-Kupfer(I)bromid und aufgereinigtem Kupfer(I)bromid, s.

Abb. 2.1.1.1.

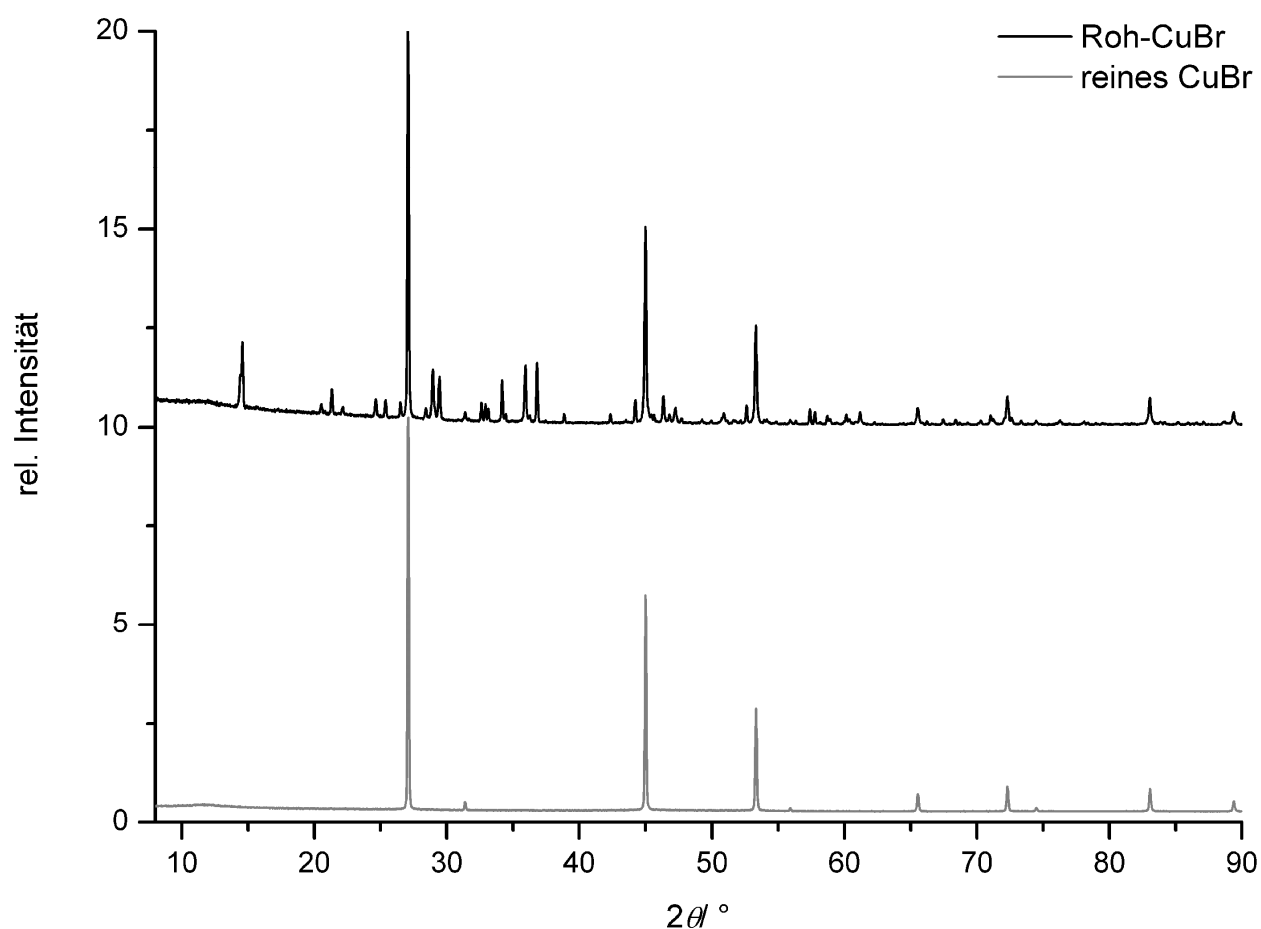


Abb. 2.1.1.1. Pulverdiffraktogramme von CuBr vor und nach Aufreinigung

Die Reflexe der Verunreinigungen können Kupfer(II)bromid^[92,93] sowie verschiedenen Kupfer(II)hydroxidbromiden^[94,95] zugeordnet werden. Auch rein optisch sind die Verunreinigungen deutlich zu erkennen, da alle reinen Kupfer(I)halogenide farblos sind und die vorliegenden Chemikalien leicht grünlich (CuCl), leicht violett (CuI) oder tief blaugrün (CuBr) waren. Zur Aufreinigung wurden die Rohchemikalien unter Erhitzen in konzentrierter Halogenwasserstoffsäure gelöst, wobei die Kupfer(I)halogenide als Halogenokomplexe

2. 1. Synthesemethoden

$[\text{CuX}_2]^-$ und $[\text{CuX}_3]^{2-}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in Lösung gehen. Beim Eingießen in einen Überschuss Wasser fielen die sauberen, farblosen Kupfer(I)halogenide aus, während die Kupfer(II)verunreinigungen in Lösung blieben. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser und Trocknen am Vakuum wurden die sauberen Edukte erhalten und unter Argon gelagert.^[96]

Um die Alkylammoniumhalogenide für die Synthesen zu erhalten, wurden die Amine in Aceton oder THF gelöst und unter Eiskühlung mit konzentrierter Halogenwasserstoffsäure versetzt. Das Produkt bildete sich meist als farbloser Niederschlag unmittelbar nach der Säurezugabe. Bei einigen Aminen blieb das Produkt im Aceton gelöst, so dass dieses am Vakuum abgezogen werden musste. Im Fall der Alkylammoniumiodide wurden nach dem Abfiltrieren des Produkts noch Reste von Iod mit eiskaltem Aceton ausgewaschen. Die erhaltenen Feststoffe wurden im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Amine Dabco, Tmeda, Pyridin und N-Methylpiperidin verwendet, s. **Abb. 2.1.1.2**. Hierbei handelt es sich um vier sehr unterschiedliche Amine.

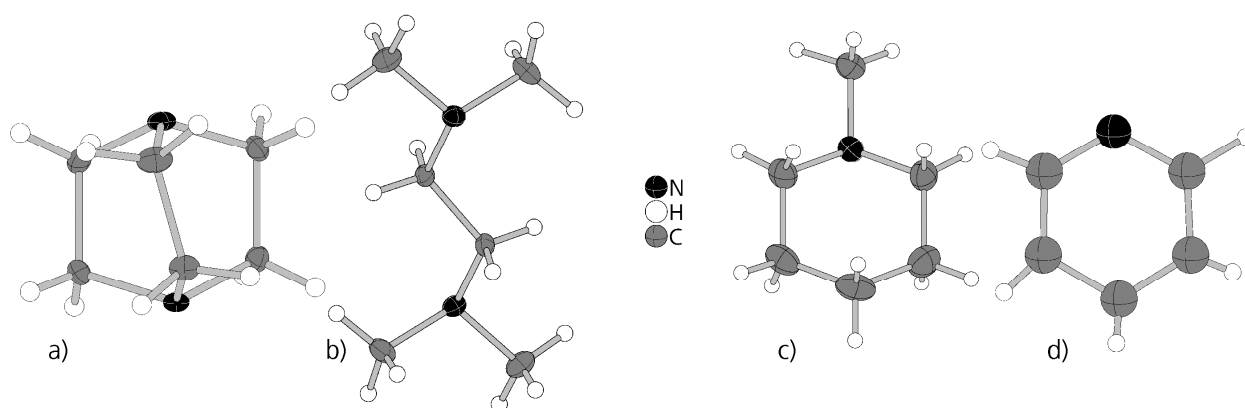


Abb. 2.1.1.2. Die Amine (a) Dabco, (b) Tmeda, (c) N-Methylpiperidin und (d) Pyridin.

Bei Dabco handelt es sich um ein bizyklisches Diamin, das im industriellen Maßstab als Weichmacher in Polyurethanen eingesetzt wird. Darüber hinaus wird es zur Herstellung von dielektrischen und ferroelektrischen Materialien verwendet.^[97-100] Aktuell wird es in der Forschung als Katalysator bzw. Base in der organischen Synthesechemie eingesetzt, um in Eliminierungsreaktionen entstehende Säure abzufangen.^[101-103] Ferner wird es bei der Synthese von Metal-organic-frameworks als Linker verwendet, da die beiden Stickstoffatome hierbei im Stande sind zwei SBUs (secondary building units) miteinander zu verbinden.^[100,104-107] In einfachen Salzen seiner einfach protonierten Form bildet DabcoH^+ Wasserstoffbrückenbindungen zu den benachbarten DabcoH^+ -Molekülelkationen aus, die die Ausbildung einer eindimensionalen Kette bewirken,^[108,109] s. **Abb. 2.1.1.3**.

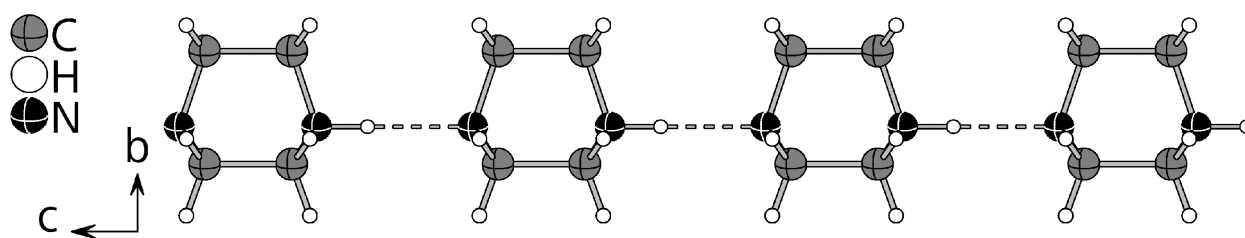


Abb. 2.1.1.3. 1D-Kette von Dabcomolekülen in DabcoHBr.^[109]

Bei Tmeda handelt es sich ebenfalls um ein Diamin, welches dieselbe Anzahl an Kohlenstoffatomen wie Dabco enthält. Im Prinzip handelt es sich beim Tmedamolekül um ein Dabcomolekül, bei dem zwei C-C-Bindungen hydrogenolytisch gespalten wurden. Dadurch weist Tmeda eine wesentlich flexiblere Konformation auf als Dabco und ist in seiner einfach protonierten Form im Stande eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung auszubilden^[110], wobei jedoch die Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen stark bevorzugt wird, s. **Abb. 2.1.1.4.** Im Hydroiodid von Tmeda wird eine Kettenstruktur durch eindimensionale Vernetzung benachbarter Moleküle über Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet,^[111] s. **Abb. 2.1.1.4.**

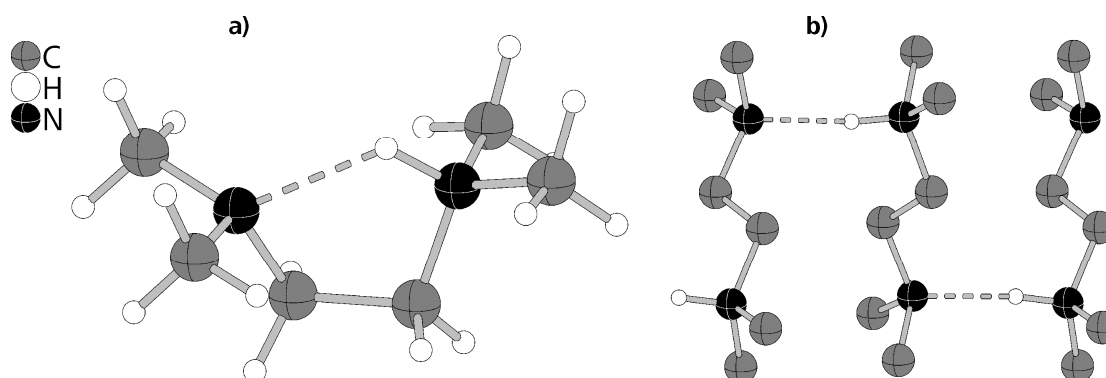


Abb. 2.1.1.4. (a) Intramolekulare^[110] und (b) intermolekulare^[111] H-Brücken von TmedaH-Kationen.

Bei der Kettenstruktur wurden die C-gebundenen H-Atome der Übersichtlichkeit halber entfernt.

Analog zu Dabco wird auch Tmeda in der organischen Synthesechemie in großem Umfang eingesetzt.^[112-114] Darüber hinaus sind Halogenocuprate(I) von N-Allyltmedakationen bekannt.^[115,116]

Bei Pyridin handelt es sich um das einzige aromatische Amin, dass im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde. Pyridin findet zahlreiche Anwendungen als Ligand in der Komplexchemie. Unter anderem kann der intensiv lumineszierende $[\text{Cu}_4\text{X}_4\text{L}_4]$ -Cluster ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{L} =$ aromatischer Aminligand) auch mit Pyridin als Ligand synthetisiert werden.^[72,75,76,78-80,83,85] Ebenso sind bereits einige Halogenocuprate(I) mit Pyridiniumkationen bekannt,^[117-119] darunter der einzigartige $[\text{Cu}_{36}\text{I}_{56}]^{20-}$ -Cluster.^[35]

2. 1. Synthesemethoden

N-Methylpiperidin findet in der Synthese komplexer Naturstoffe vielfach Anwendung.^[120-122] N-Alkyl- und N-Allylpiperidiniumkationen finden Anwendung in ionischen Flüssigkeiten^[123-125] und in seiner protonierten Form dient es als Gegenion in selektiven Oxidationsmitteln^[126,127], die in der organischen Synthesechemie vielfach eingesetzt werden. Es wurden bereits einige Halogenocuprate(II) mit N-Methylpiperidiniumkationen^[128] und mit substituierten N-Methylpiperidiniumkationen^[129] sowie ein Iodocuprat(I) mit dem zweifach protonierten 1,3-Bis(4-Piperidyl)propan, in dem zwei Piperidinmoleküle über eine $-(CH_2)_3$ -Brücke miteinander verknüpft sind,^[31] in der Literatur beschrieben, aber bisher noch keine Halogenocuprate(I) mit dem N-Methylpiperidiniumkation.

2. 1. 2. Produktsynthesen

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen wurden ausschließlich in Lösung durchgeführt, da die verwendeten Alkylammoniumhalogenide bei einer Hochtemperatursynthese Zersetzungsreaktionen unterworfen gewesen wären.

2. 1. 2. 1. Synthese in organischen Lösungsmitteln

Aufgereinigtes Kupfer(I)halogenid und Alkylammoniumhalogenid wurden in Quarzglasampullen eingewogen und ca. 1.5 mL organisches Lösungsmittel hinzugefügt. Zum Teil wurden auch weitere Additive wie Alkohole zugegeben, um als Tensid oder Reaktionspartner bei in situ N-Alkylierungen der Amine zu agieren. Das Lösungsmittel wurde mit flüssigem Stickstoff ausgefroren und die Ampulle nach dem evakuieren am Knallgasgebläsebrenner abgeschmolzen. Die Ampulle wurde in einen mit Teflon ausgekleideten Stahlautoklaven gegeben, siehe **Abb. 2.1.2.1.1**. Zwei Typen von Autoklaven standen zur Verfügung: Beim Typ **a)** wird der Deckel, der den Teflondeckel zur Teflonhülle im Autoklavenkörper enthält, mit einem Stahlgewinde direkt auf das Stahlgehäuse geschraubt. Beim Typ **b)** wird der Stahldeckel mit dem Teflondeckel nur auf den Autoklavenkörper aufgelegt und dann durch sechs Schrauben, die durch Bohrungen in Deckel und Körper führen, befestigt.

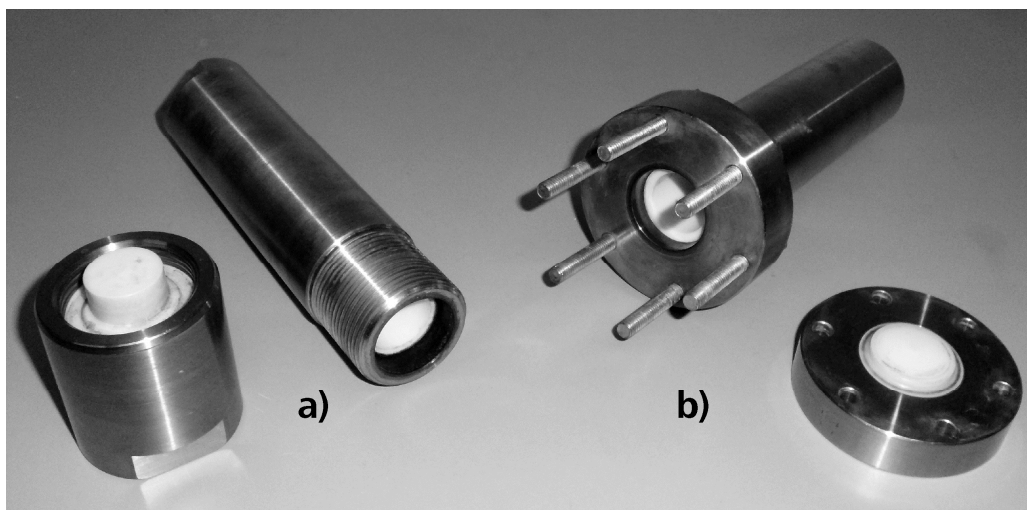


Abb. 2.1.2.1.1. Verschiedene Stahlautoklaven mit Teflonauskleidung

Erstere sind wesentlich störungsanfälliger, da das Gewinde durch Verschmutzungen unbrauchbar gemacht werden kann und der Autoklav dann nur noch durch das Absägen des Bodens geöffnet werden kann.

2. 1. Synthesemethoden

Zusätzlich wurden 4 mL Wasser in die Autoklaven gegeben. Da die Synthesen oberhalb des Siedepunkts der Lösungsmittel erfolgten, war das Wasser nötig um einen Gegendruck auszuüben, der dem Bersten der Ampulle entgegenwirkt. Die Stahlautoklaven wurden verschlossen und für die Synthese im Trockenschrank aufgeheizt. Die Ampullen wurden nach dem Abkühlen der Autoklaven geöffnet und das Lösungsmittel abdekantiert. Anschließend wurden die in der Ampulle verbliebenen Kristalle noch mehrmals mit dem verwendeten Lösungsmittel gewaschen und die kristallinen Reaktionsprodukte am Vakuum getrocknet.

Die häufigsten Reaktionstemperaturen lagen hierbei zwischen 120 und 180 °C. Bei Reaktionen in Aceton mit Wasser als Gegendruckmedium betrug die maximale Reaktionstemperatur 130 °C, da die Ampullen oberhalb dieser Temperatur dem Dampfdruck trotz des Gegendrucks des Wassers nicht mehr standhielten. Für Synthesen in Aceton bei höheren Temperaturen wurde das Wasser durch Chloroform ersetzt. Die bei den oben genannten Temperaturen vorherrschenden Dampfdrücke von Aceton^[130], Acetonitril^[131] und Wasser^[132] sind in **Tabelle 2.1.2.1.1** wiedergegeben.

Tabelle 2.1.2.1.1. Dampfdrücke bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.

θ / °C	p / bar		
	Aceton ^[130]	Acetonitril ^[131]	Wasser ^[132]
120	6.0	2.7	2.0
130	7.4	3.5	2.7
140	9.2	4.4	3.6
155	12.3	6.2	5.4
170	16.2	8.6	7.8
180	19.2	10.5	10.0

Die Tabelle zeigt deutlich die Druckbelastung der Ampulle wenn Aceton als Lösungsmittel mit Wasser als Gegendruckerzeuger verwendet wird, da bei 130 °C der Dampfdruckunterschied bereits 4.7 bar beträgt. Es sollte jedoch erwähnt werden, dass der Gegendruck durch die im Autoklaven enthaltenen Atmosphärgase höher ist als der reine Dampfdruck des Wassers, da der Autoklaveninnenraum im Gegensatz zur Ampulle nicht evakuiert wird. Andererseits ist Wasser sehr gut geeignet um den Gegendruck bei einer Reaktion in Acetonitril zu erzeugen, da hierbei der Druckunterschied bei den gewählten Reaktionstemperaturen nie größer als 0.8 bar wird.

Die Produkte wurden in hochkristalliner Form erhalten. Vereinzelt konnten Einkristallnadeln mit einer Länge von 5 mm oder polyedrische Einkristalle mit Kantenlängen von bis zu 2 mm beobachtet werden. In seltenen Fällen konnte nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung

ein System aus zwei flüssigen Phasen beobachtet werden. Hierbei handelte es sich um eine Lösungsmittelphase mit geringerer Dichte und um eine Produktphase mit höherer Dichte und wesentlich höherer Viskosität, s. **Abb. 2.1.2.1.2.** Auf diese flüssigen Produktphasen wird an späterer Stelle noch genauer eingegangen.

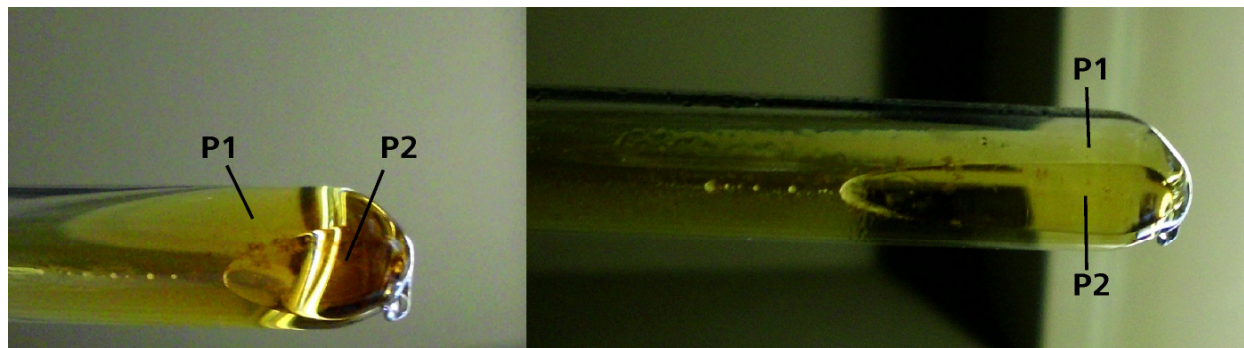


Abb. 2.1.2.1.2. (P1) Lösungsmittel- und (P2) Produktphase in einer Quarzampulle.

2. 1. 2. 2. Synthese im wässrigen Reaktionsmedium

Hierbei wurden die gleichen Edukte wie in den Synthesen in organischen Lösungsmitteln verwendet. Zur Erhöhung der Löslichkeiten der Kupfer(I)halogenide wurden jedoch noch Kaliumhalogenide zugesetzt. Dies erleichtert die Bildung von Halogenocuprat(I)-Komplexanionen, die in Wasser ausreichend löslich sind, wie in **Kapitel 2. 1. 1.** bei der Reinigungsvorschrift der Kupfer(I)halogenide bereits beschrieben wurde.^[96] Alternativ war es auch möglich, die Synthese ohne Kaliumhalogenide, aber mit einem Überschuss an Alkylammoniumhalogenid durchzuführen. In einigen Synthesen wurde die benötigte Menge an Halogeniden in Form der entsprechenden Mineralsäure zugegeben, wobei diese Methode jedoch nur für die Synthese von Produkten mit vollständig protonierten Alkylaminen sinnvoll ist, da bei nur teilweise protonierten Alkylaminen sofortige vollständige Protonierung durch die Mineralsäure erfolgt. Die weitere Vorgehensweise entsprach derjenigen der Synthese in organischen Lösungsmitteln. Zur Reinigung mussten die Produkte mehrfach mit Wasser gewaschen werden um die Kaliumhalogenide zu entfernen. Abschließend wurde einmal mit Ethanol gewaschen, um das Trocknen am Vakuum zu beschleunigen.

2. 2. Röntgenographische Analysemethoden

2. 2. 1. Pulverdiffraktometrie

Pulverdiffraktogramme der erhaltenen Produkte und vorsynthetisierten bzw. aufgereinigten Edukte wurden auf einem STOE STADI P (Cu-K_{α} , $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) mit Germanium[1 1 1]monochromator gemessen. Eine geringe Menge der gemörserten Substanz wurde hierzu auf eine dünne Schicht Siliconpaste zwischen zwei Mylarfolien aufgebracht. Diese wurden in einem Probenträger fixiert, welcher in Transmissionsmessgeometrie in den Röntgenstrahl eingebracht wurde. Die Intensität der gebeugten Strahlung wurde mit einem ortsauflösenden Detektor gemessen. Einige Diffraktogramme wurden auf einem STOE STADI P mit einem Dectris Mythen 1K Halbleiterdetektor aufgenommen. Die Zellkonstanten aller Verbindungen bei Raumtemperatur wurden anhand von Pulverdiffraktogrammen verfeinert, sofern der Einkristalldatensatz auf einem IPDS I aufgenommen wurde, um eine höhere Präzision zu gewährleisten. Die Pulverdiffraktogramme wurden mit der WinXPow-Software ausgewertet.^[S1]

2. 2. 2. Einkristalldiffraktometrie

Anhand von geeigneten Kristallen wurden die Festkörperstrukturen der Produkte durch Einkristalldiffraktometrie bestimmt. Datensätze bei Raumtemperatur (293 K) wurden auf einem STOE IPDS I (Mo-K_{α} , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) mit Graphitmonochromator aufgenommen. Die Kristalle wurden hierzu mittels eines in Toluol löslichen Polymers an der Spitze von Glasfäden befestigt, die in einer Metallhülse befestigt waren. Nach eintägigem Trocknen des Polymers wurde die Metallhülse auf einen Goniometerkopf aufgesetzt und der Kristall mittels einer Kamera im Röntgenstrahl zentriert. Die Datenreduktion erfolgte mit der X-AREA Software^[S2] und es wurde eine numerische Absorptionskorrektur nach semiempirischer Optimierung der Kristallgestalt durchgeführt.^[S3, S4]

Einige Einkristalldatensätze wurden unter Stickstoffkühlung bei 123 K auf einem Xcalibur Gemini Ruby Ultra (Mo-K_{α} , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) mit einem Atlas CCD-Detektor, auf einer Agilent Supernova (Cu-K_{α} , $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), die ebenfalls mit einem Atlas Detektor ausgestattet ist, oder auf einer Agilent Supernova (Mo-K_{α} , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) mit einem EOS CCD-Detektor aufgenommen. Die Supernova Geräte sind mit einer Mikrofokusröhre ausgestattet. Eine „Multilayer Röntgenoptik“ übernimmt hier die Funktion des Monochromators. Die Kristalle wurden hierzu bis zur Messung in Mineralöl aufbewahrt und anschließend möglichst frei von

Öl auf einen Kunststoffloop aufgebracht. Dieser wurde dann auf dem Goniometerkopf befestigt und der Kristall mittels einer Kamera im Röntgenstrahl zentriert. Die Datenreduktion wurde mit der CrysalisPro Software^[55] durchgeführt und anschließend eine analytische Absorptionskorrektur^[56] angewandt.

Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden^[57] oder charge flipping Methoden^[58] und es folgte eine full-matrix least-square Verfeinerung mit SHELXL97 und SHELXL2013^[59]. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte in der Benutzeroberfläche WinGX.^[510] Wasserstoffatompositionen wurden überwiegend aus der Differenzelektronendichtekarte lokalisiert und ihre Positionen konnten mit festgelegten isotropen Auslenkungsparametern frei verfeinert werden. War die Lokalisation durch die Differenzelektronendichte nicht möglich wurden die Wasserstoffatome in geometrisch berechnete Positionen an die Kohlenstoff- oder Stickstoffatome gebunden und mittels eines Riding-Modells (HFIX 43, 33, 23 und 13) oder mit einem zirkularen Fourier-Modell (HFIX 137, nur für Methylgruppen) verfeinert. Die isotropen Auslenkungsparameter wurden hierbei an diejenigen der Kohlenstoff- oder Stickstoffatome gekoppelt.^[59] Die weitere Strukturanalyse erfolgte mit dem PLATON Programmpaket.^[511] Die Strukturbilder in dieser Arbeit wurden mit der Darstellungssoftware Endeavour erstellt.^[512]

2. 3. Spektroskopische Methoden

2. 3. 1. IR- und Ramanspektroskopie

Ramanspektren der Edukte und Produkte wurden mit einem Varian FTS 7000e Modul ausgestattet mit einem Nd:YAG-Laser ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) und einem Flüssigstickstoff gekühltem Germaniumdetektor mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} aufgenommen. Der Wellenlängenbereich der Messungen reichte von $130 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Die pulverförmigen Proben wurden in Glaskapillaren mit $1 - 1.5 \text{ mm}$ Innendurchmesser präpariert, s. **Abb. 2.3.1.1**. Die Spektren wurden mit der Resolution Pro Software von Varian Inc. Version 5.1.0.822 ausgewertet.^[S13]

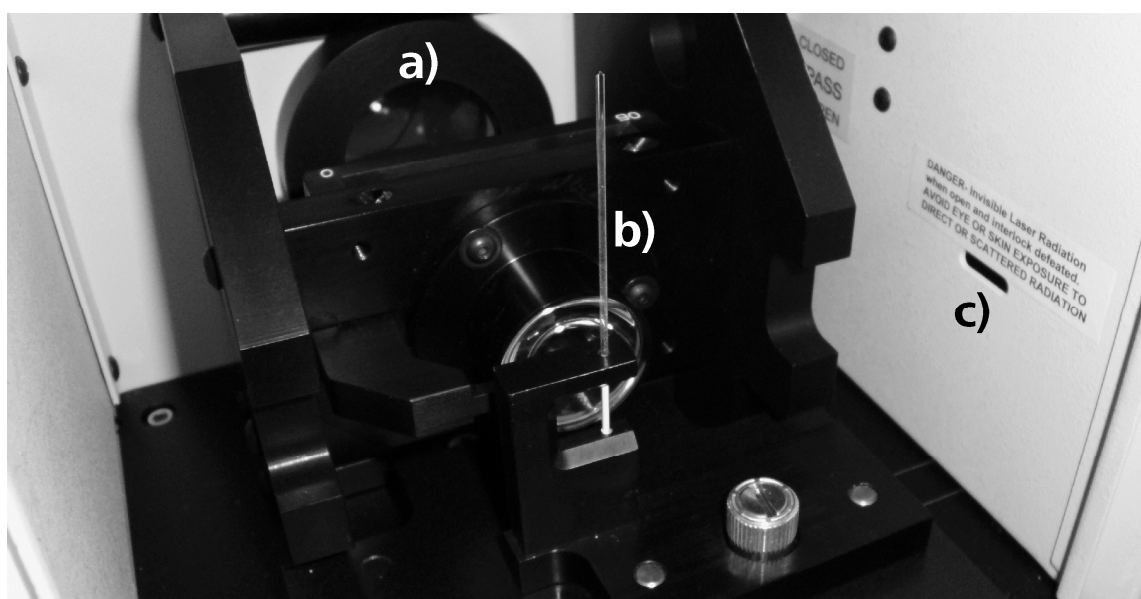


Abb. 2.3.1.1. Probenkammer des FTS 7000e Spektrometers mit (a)) Austrittslinse der Strahlenquelle, (b)) Probenkapillare und (c)) Eintrittsspalt zum Detektor.

Die IR-Spektren wurden mit einem Varian 670 IR-FT-IR Spektrometer aufgenommen. Bei dem Gerät handelte es sich um eine ATR-Einheit mit Gladi ATR Base Optic Assembly. Eine geringe Probenmenge wurde hierzu auf ein Diamantfenster von $2.2 \times 3.0 \text{ mm}^2$ aufgebracht und mit einem Stahlstempel festgedrückt, s. **Abb. 2.3.1.2**. Die Infrarotstrahlung wurde von unten auf das Diamantfenster geschossen. Die Einstahlung erfolgt nahe am Grenzwinkel für Totalreflexion, wodurch eine minimale Eindringtiefe in die Probenschicht gewährleistet wird. Die Spektren wurden mit der Resolution Pro Software von Varian Inc. Version 5.1.0.822 ausgewertet.^[S13]

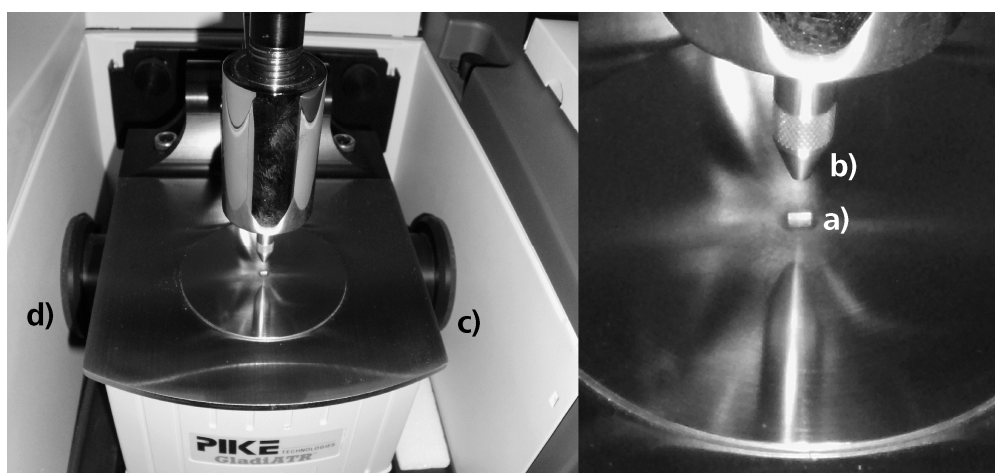


Abb. 2.3.1.2. ATR-Einheit mit (a)) Diamantfenster, (b)) Stahlstempel, (c)) Eintrittskanal des Lichtes und (d)) Austrittskanal des Lichtes.

Durch den Vergleich der IR-Spektren von Produkten und Edukten konnte die vollständige Umsetzung der Edukte Anhand des Verschwindens bestimmter Peaks verifiziert werden, s.

Abb. 2.3.1.3.

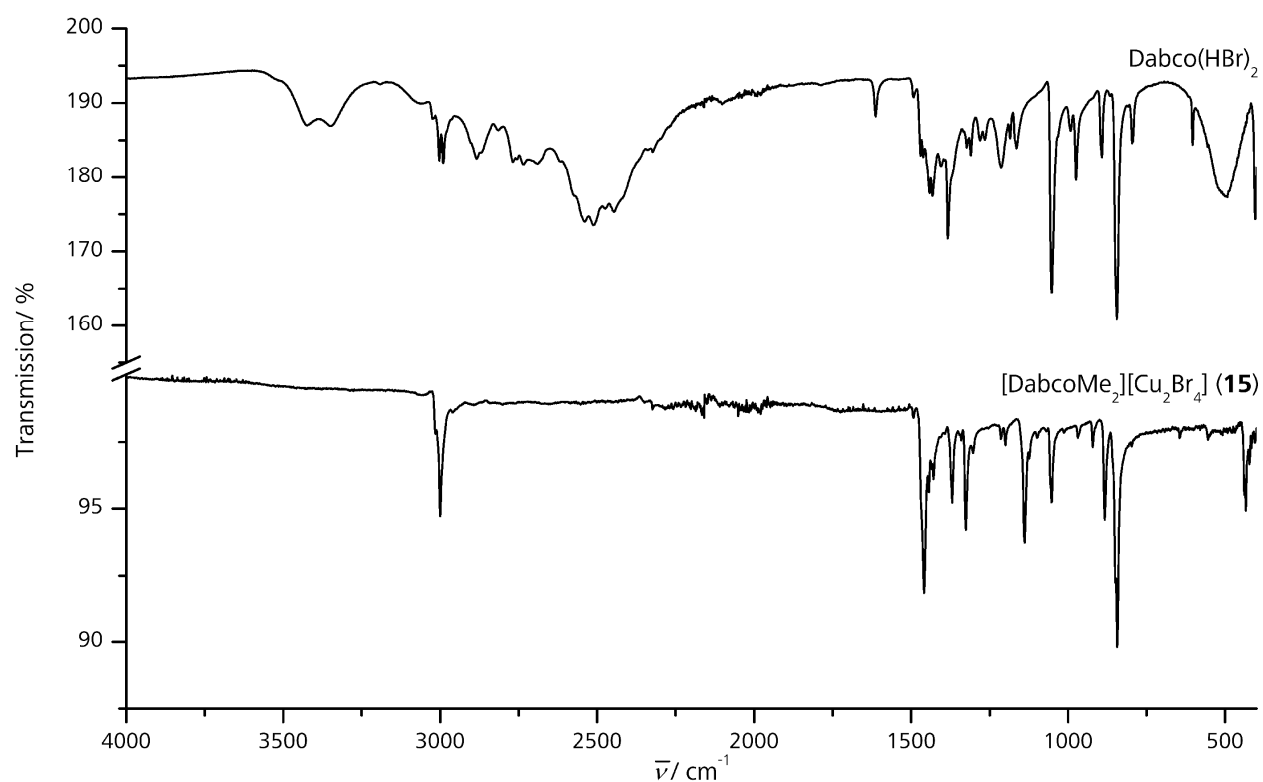


Abb. 2.3.1.3.a. Beim Produkt sind diverse Peaks, die beim Edukt auftreten, nicht vorhanden.

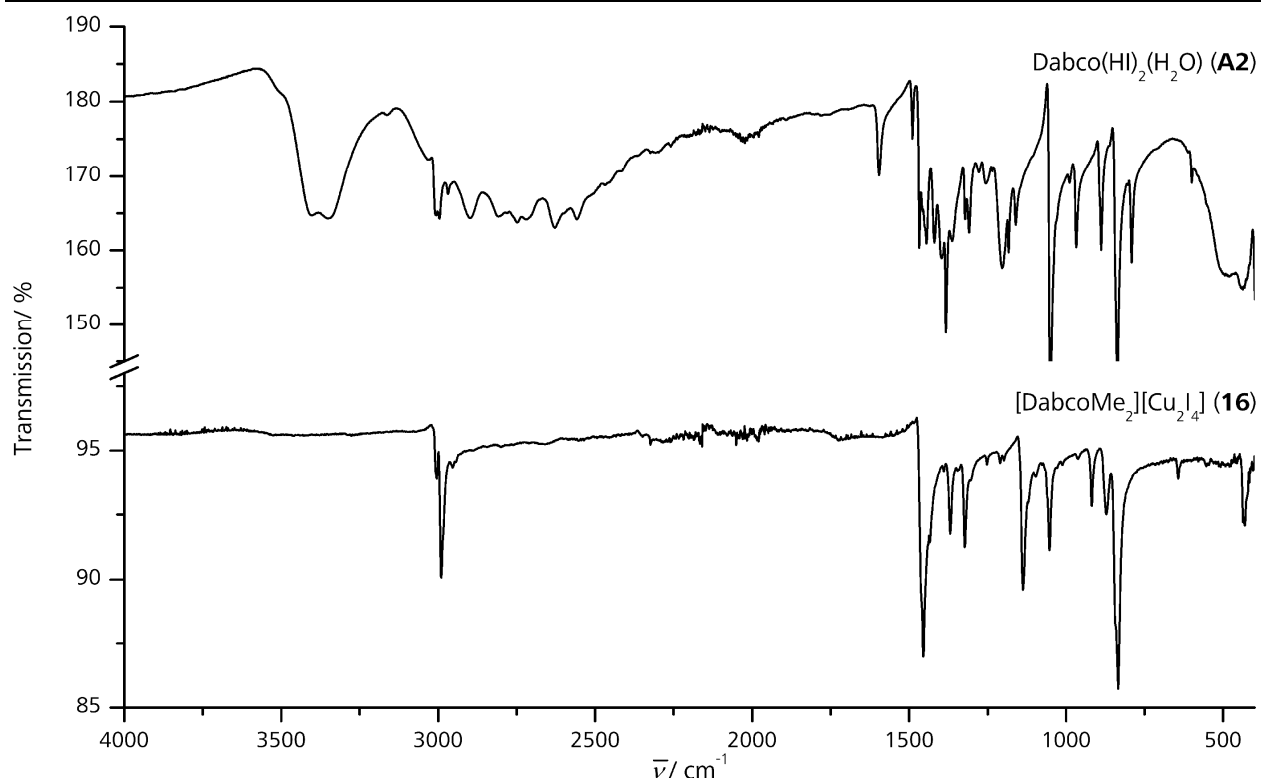


Abb. 2.3.1.3.b. Beim Produkt sind diverse Peaks, die beim Edukt auftreten, nicht vorhanden.

2. 3. 2. Diffuse Reflexionsspektroskopie

Zur Messung der Absorption der Produkte im sichtbaren und UV-Bereich wurden diffuse UV-Vis-Reflexionsspektren gemessen. Hierfür wurde ein Omega 20 Spektrometer von Bruins Instruments verwendet. Die Substanzen wurden auf einer Scheibe in einen Hohlkugelreflektor eingebracht und die Scheibe wurde durch einen Motor in Rotation versetzt um Textureffekte der Probe zu minimieren. Als Referenzsubstanz und zur Verdünnung der Proben wurde Bariumsulfat benutzt, da es im Messbereich keinerlei Absorption aufweist. Die Reflexion wird durch die Kubelka-Munk-Funktion dargestellt,^[133,134] s. **Gleichung 2.3.2.1.**

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = F(R_{\infty}) \quad (2.3.2.1)$$

K bezeichnet den Absorptionskoeffizienten, S den Streukoeffizienten und R_{∞} die Reflexion gegenüber einem Standard, wobei die Schichtdicke der Probe so groß gewählt wird, dass eine Erhöhung der Schichtdicke nicht mehr zu einer Veränderung des Reflexionsverhaltens der Probe führt. Die Kubelka-Munk-Funktion multipliziert mit der Photonenenergie E und

anschließendes Ziehen der Wurzel ergibt einen Ausdruck, der die Ermittlung der Bandlückenenergie E_{BL} zulässt,^[135] s. **Gleichung 2.3.2.2.**

$$(F(R_{\infty})E)^{\frac{1}{2}} \propto E - E_{BL} \quad (2.3.2.2.)$$

E_{BL} bezeichnet hierbei die Energie der optischen Bandlücke. Durch die Auftragung der modifizierten Kubelka-Munk-Funktion gegen die Wellenlänge bzw. die Photonenenergie, kann man durch Extrapolation des linear abfallenden Teils der Kurve auf die Grundlinie die optische Bandlücke ermitteln, s. **Abb. 2.3.2.1.** Aus der Auftragung der unmodifizierten Kubelka-Munk-Funktion ergeben sich falsche Werte für die optische Bandlücke.^[135]

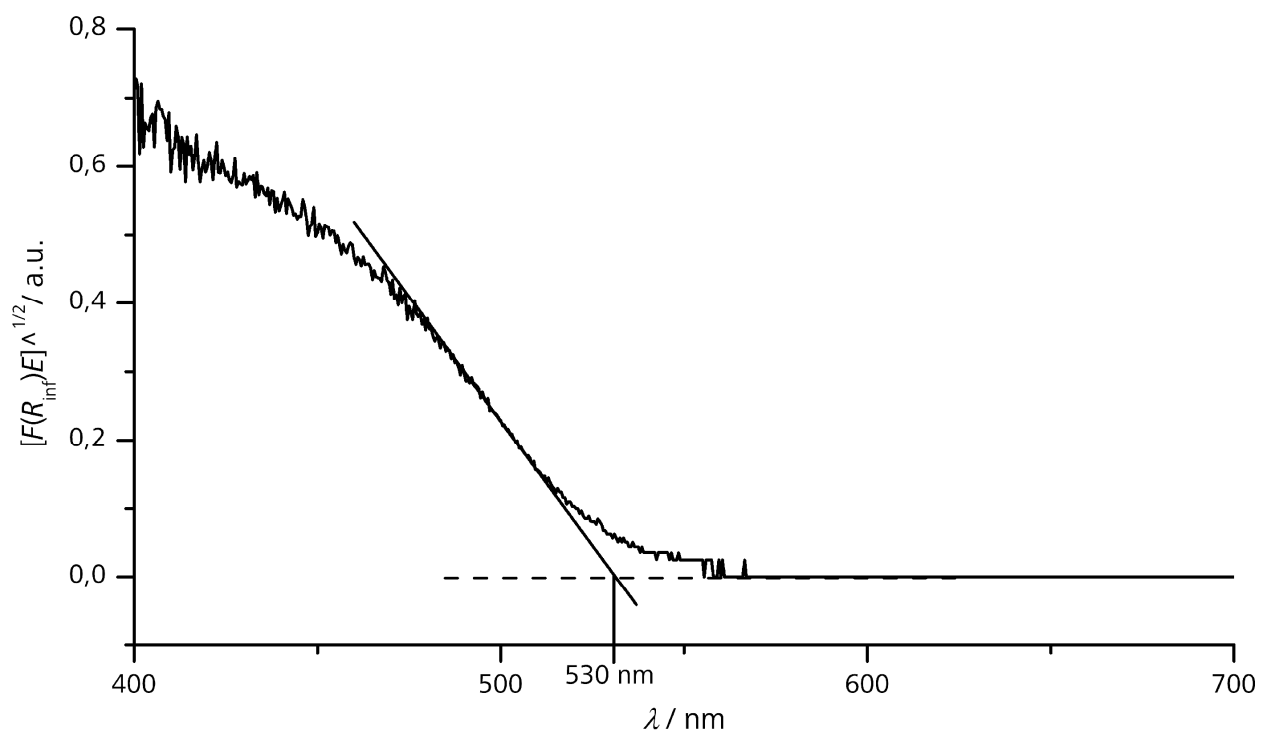


Abb. 2.3.2.1. Bestimmung der optischen Bandlücke aus einem diffusen Reflexionsspektrum.

2. 3. 3. Lumineszenzspektroskopie

Festkörperlumineszenzspektren der Produkte wurden bei 300 K und 77 K auf einem Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3-22 Spektrofluorometer in nichtlinearer Messgeometrie mit variabler Eintritts- und Austrittsspaltbreite aufgenommen. Für die Messungen bei 77 K wurden die gemörserten, festen Proben in einem Quarzdewargefäß mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Abhängig von der Intensität der Emission der Verbindung wurde die Spaltbreite verändert um zu geringe Intensitäten oder Sättigungsphänomene des PMT-Detektors bei zu hoher Intensität zu vermeiden. Eintritts- und Austrittsspaltbreite wurden immer auf gleiche Werte eingestellt, da unterschiedliche Spaltbreiten einen Verlust an Auflösung verursachen können. Zur Messung der Abklingzeiten bei 300 K und 77 K wurde ein gekühlter RCA C7164R Photomultiplier in Kombination mit einer FAST ComTec Multichannel Scaler PCI Card verwendet. Die Anregung erfolgte mit einem gepulsten Nd:YAG-Laser mit einer Anregungswellenlänge λ_{exc} von 355 nm, die durch Frequenzverdopplung und anschließender Bildung der Summenfrequenz mit dem Ursprungssignal generiert wurde. Der Detektor wurde auf die Wellenlänge des Emissionsmaximums der jeweiligen Verbindung eingestellt. Alternativ war auch die Verwendung eines N₂-Lasers mit einer Anregungswellenlänge λ_{exc} von 337 nm möglich.

Abklingzeiten und Emissionsspektren im Temperaturbereich von 1 K bis 310 K wurden ebenfalls an einem Horiba John Yvon Fluorolog 3-22 Spektrofluorometer gemessen unter Verwendung der eben beschriebenen Anregungslaser durchgeführt. Die Kühlung der Proben erfolgte über einen Cryovac Konti Cryostat IT Heliumkryostaten, in den die Probenhalterung integriert war. Hierbei wurde die Probenkammer mit Flüssig-Helium auf 1 K abgekühlt und anschließend durch ein präzises Heizelement höhere Temperaturen angefahren. Das Laserlicht wurde durch ein Quarzglasfenster auf die Probe und das emittierte Licht durch ein weiteres Quarzglasfenster auf den Detektor geleitet.

Zur Absolutbestimmung der Quantenausbeuten bei 300 K und 77 K wurde ein Hamamatsu Absolute PL Quantum Yield Measurement System C9920-02 mit variabler Anregungswellenlänge λ_{exc} verwendet. Hierbei wurde ein Impuls des Anregungslichts durch einen Lichtleiter in eine, die Probe enthaltende, vollständig reflektierende Kugel eingestrahlt und durch die Bestimmung der Intensität des nicht absorbierten Restlichts zuerst die Absorbanz bestimmt. Ein zweiter Lichtimpuls wurde zur erneuten Anregung eingesendet und

durch das Überleiten des emittierten Lichtes über einen Lichtleiter zum Detektor konnte letztendlich die Quantenausbeute bestimmt werden.

2. 3. 4. Atomabsorptionsspektroskopie

Bei Iodocupraten(I), die hauptsächlich unterbesetzte Kupferatompositionen aufwiesen und deren Gesamtgehalt an Kupfer aus Einkristallstrukturdaten daher schlecht zu ermitteln war, wurde dieser durch Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt. Hierfür wurde eine geringe Menge der Verbindung in 10 mL konzentrierter wässriger Kaliumiodidlösung (5 g/mL) aufgelöst. Diese Lösung wurde mit zweifach destilliertem Wasser verdünnt, um einen Kupfergehalt von 0.5 bis 2 mg/L zu erhalten. Der genaue Gehalt wurde durch ein Standardadditionsverfahren ermittelt. Die Messungen erfolgten an einem novAA350 von Analytik Jena.

2. 4. Thermoanalytische Methoden

Zur Bestimmung der Umwandlungstemperaturen von Phasenübergängen bei tiefen Temperaturen (300 - 110 K), sofern diese bei Produkten oder Edukten zu erwarten waren, wurden DSC-Aufnahmen von gepulverten Proben gemacht. Hierbei wurde ein DSC 30 der Firma Mettler Toledo benutzt. Es wurden bei jeder Probe jeweils zwei Zyklen mit einer Aufheiz- bzw. Abkühlrate von 10 °C pro Minute gemessen.

3. Experimentelle Ergebnisse

Im Folgenden sind die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und untersuchten Verbindungen aufgeführt. Die Verbindungen sind in die bereits früher genannten Kategorien Monomere und Insel-Halogenocuprate(I), *catena*-Halogenocuprate(I) und 3D vernetzte Gerüst-Halogenocuprate(I) unterteilt. Zweidimensionale Schichtstrukturen wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht beobachtet. Sofern nicht anders angegeben repräsentieren Ellipsoide in den Strukturbildern 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome werden nie als Ellipsoide dargestellt. Längenangaben in Abbildungen werden immer in Å angegeben. Die angegebenen Zellkonstanten wurden, sofern nicht anders angegeben, mit Pulverdaten verfeinert. In Tabellen mit Struktur- und Verfeinerungsdaten sind Zellkonstanten angegeben, die aus Einkristallstrukturbestimmungen an Diffraktometern mit CCD-Detektoren stammen. Bei den Verbindungen, deren Einkristalldaten an einem IPDS aufgenommen wurden sind Zellkonstanten angegeben, welche aus der Verfeinerung von Pulverröntgenbeugungsdaten bei Raumtemperatur stammen, da diese erfahrungsgemäß eine höhere Präzision aufweisen als die Zellkonstanten der IPDS-Datensätze. Bindungslängen sind nur für die Koordinationssphäre der Kupferatome und gegebenenfalls für N-H...X-Cu- und C-H...X-Cu-Wasserstoffbrückenbindungen (X = Cl, Br, I) angegeben. Eine vollständige Auflistung aller Bindungslängen und -winkel jeder Verbindung findet sich im Anhang ebenso wie die Tabellen mit den Lageparametern aller Verbindungen. Von allen Verbindungen, die Photolumineszenz bei Anregung mit UV-Licht zeigen, sind das Anregungsspektrum bei 300 K sowie die Emissionsspektren bei 300 K und bei 77 K abgebildet, sofern die Verbindungen bei beiden Temperaturen emittieren. Zusätzlich sind alle gemessenen Abklingkurven in den folgenden Kapiteln enthalten. Sofern nicht anders angegeben wurden ausschließlich farblose kristalline Produkte erhalten.

3. A. Edukte

3. A. 1. Benzyltriethylammoniumiodid

Käuflich erhältliches Benzyltriethylammoniumiodid $\text{NC}_{13}\text{H}_{22}\text{I}$ (**A1**) wurde in einer geringen Menge eines Ethanol/Aceton-Gemisches im Verhältnis 1:1 in der Hitze gelöst. Beim Abkühlen bildeten sich große stäbchenförmige Kristalle. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19) mit den Zellkonstanten $a = 7.860(1) \text{ \AA}$, $b = 11.216(2) \text{ \AA}$, $c = 16.257(2) \text{ \AA}$, $V = 1433.1(4) \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$. Weitere Struktur und Verfeinerungsdaten sind in **Tabelle 3.A.1.1** wiedergegeben.

Tabelle 3.A.1.1. Struktur und Verfeinerungsdaten von **A1**

Verbindung	$\text{NC}_{13}\text{H}_{22}\text{I}$
Formelmasse	319.22
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)
a	$7.860(1) \text{ \AA}$
b	$11.216(2) \text{ \AA}$
c	$16.257(2) \text{ \AA}$
V, Z	$1433.1(1) \text{ \AA}^3, 4$
Diffraktometer, T	STOE IPDS I, 293 K
Strahlung, $\lambda / \text{ \AA}$	Mo- $\text{K}\alpha$, 0.71073
Dichte $\rho_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	3.654
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	12.983
gemessene Reflexe	9750
unabhängige Reflexe $[R_{\text{int}}]$	1884 [0.0338]
Data/restraints/Parameter	1884 / 0 / 202
R -Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0267$, $wR_2 = 0.0669$
R -Werte (Alle Reflexe)	$R_1 = 0.0285$, $wR_2 = 0.0674$
GooF	1.117
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}}$	-0.345, 0.873
Wichtungsparemeter	$a = 0.0501$, $b = 0$
Flack-Parameter	-0.01(4)

Es ist verwunderlich, dass bisher keine Festkörperstruktur von Benzyltriethylammoniumiodid publiziert wurde, da bereits Strukturen beschreiben wurden, die unter Verwendung von **A1** hergestellt wurden^[136] und die Umkristallisation äußerst einfach zu bewerkstelligen ist. Darüber hinaus wird **A1** in der organischen Synthesechemie zur Phasentransferkatalyse^[137], als Initiator für Polymerisationsreaktionen^[138] und als Reaktionskatalysator^[139,140] eingesetzt.

Des Weiteren finden sich mehrere Patente zur industriellen Anwendung von **A1** in der Polymerchemie.^[141-143]

Die Konformation des Kations mit Atombezeichnungen ist in **Abb. 3.A.1.1** gezeigt. Die Kationen weisen zwei unterschiedliche Orientierungen in der Elementarzelle mit einer AB-Stapelung in Richtung $[0\ 0\ 1]$.

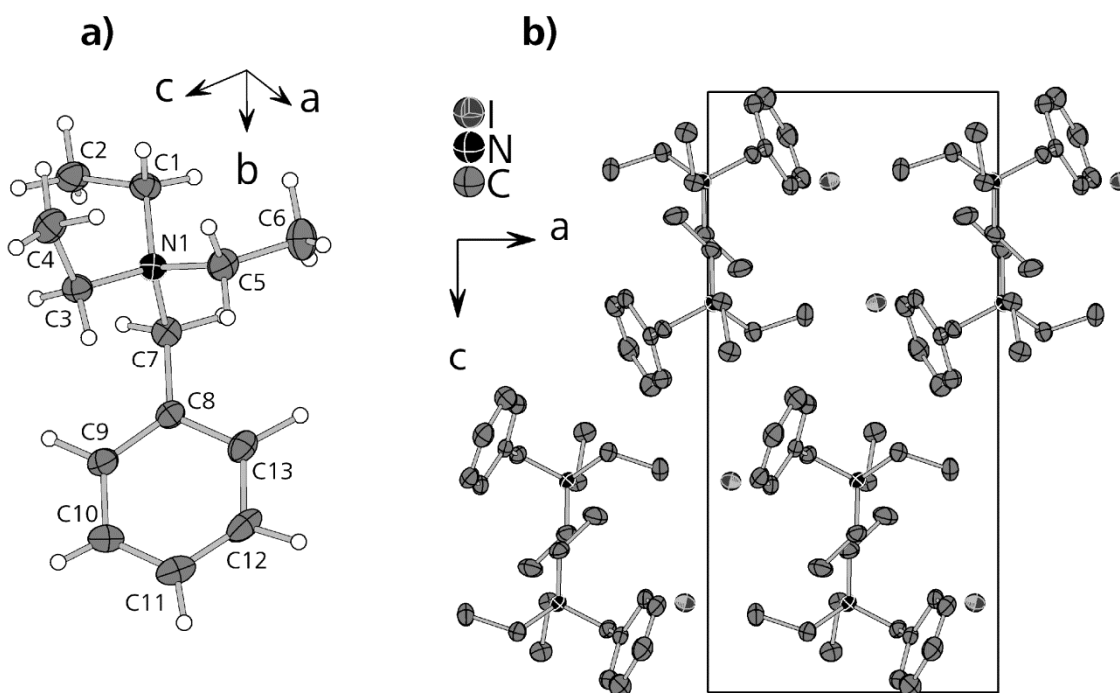


Abb. 3.A.1.1. (a) Kation in **A1** mit Atombezeichnungen und (b) Packung der Kationen und Anionen.

Durch die Anordnung ist die Ausrichtung der Phenylringe der Benzylgruppen so, dass sie keine Phenyl-Phenyl-Wechselwirkungen untereinander ausbilden können obwohl die kürzesten Abstände zwischen den Schwerpunkten der Ringe von 5.1 Å im typischen Bereich für derartige Wechselwirkungen liegen.^[1,58]

Laut den theoretischen Betrachtungen von E. D’Oria et al. werden diese energetisch ungünstigen Wechselwirkungen nur durch den größeren Energiebeitrag der Anion-Kation-Interaktionen ermöglicht.^[63] In **A1** treten gerichtete C-H...I-Wasserstoffbrückenbindungen auf, die deutlich kürzer sind als die Summe der van der Waals Radien von Wasserstoff- und Iodatom.^[57] Die kürzeste dieser Bindungen hat eine Länge von 3.091(0) Å und wird von einem Wasserstoffatom des Phenylringes ausgebildet. Die Bindungen mit einer Länge bis zur Summe der van der Waals Radien^[57] führen zur Vernetzung der Kationen und Anionen innerhalb der in **Abb. 3.A.1.1** gezeigten AB-Schichten zu einer 2D-Struktur senkrecht $[0\ 0\ 1]$, s. **Abb. 3.A.1.2**. Ab einer Länge der Wasserstoffbrückenbindungen von 3.181(0) Å erfolgt eine weitere Vernetzung der Schichten zur 3D-Gerüststruktur.

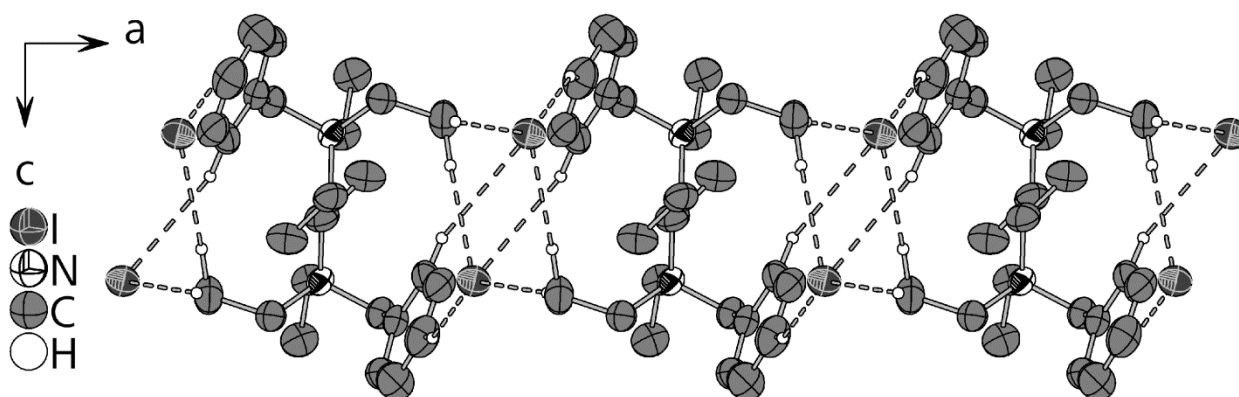


Abb. 3.A.1.2. Ausschnitt aus der, über H-Brücken gebildeten, Schichtstruktur in **A1**.

Nur H-Atome, die in H-Brücken involviert sind, sind gezeigt.

Da es sich beim Kation in **A1** um ein Molekül mit einem Phenylring handelt, zeigt die Verbindung Absorption im UV-Spektrum sowohl in Lösung als auch im Festkörper. Die Banden treten, analog zu den Banden von Benzol^[144], bei sehr hohen Energien auf, da es sich nicht um ein ausgedehntes p-Elektronensystem handelt, s. **Abb. 3.A.1.3**.

3. A. 2. Dabco·2(HI)·(H₂O)^[145]

Dabcodihydroiodidmonohydrat (**A2**) wurde als Edukt für die Synthese von Iodocupraten(I) mit zweifach protoniertem Dabco als Kation hergestellt. Dabco wurde in Aceton gelöst und langsam mit 3 Äquivalenten konzentrierter Iodwasserstoffsäure versetzt. Das Produkt bildete sich in Form eines farblosen Pulvers und wurde abfiltriert. Verunreinigungen mit Iod wurden mit Aceton ausgewaschen. Bei der Protonierungsreaktion in Wasser blieb das Produkt in Lösung während das Iod in Form von Plättchen auf der Lösung aufschwamm und abfiltriert werden konnte. Nach dem Eindampfen und Abkühlen der Lösung wurde das Produkt in Form farbloser plättchenförmiger Kristalle erhalten. **A2** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Cmc2*₁ (Nr. 36) mit den Zellkonstanten $a = 7.781(2) \text{ \AA}$, $b = 13.010(3) \text{ \AA}$, $c = 11.610(2) \text{ \AA}$, $V = 1175.3(4) \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$. Weitere Daten der Verfeinerung sind in **Tabelle 3.A.2.1** wiedergegeben.

Tabelle 3.A.2.1. Struktur- und Verfeinerungsdaten von **9** und **10**

Verbindung	A2	A2T
Summenformel		- C ₆ H ₁₆ I ₂ N ₂ O -
Formelmasse		- 386.01 g mol ⁻¹ -
Raumgruppe	<i>Cmc2</i> ₁ (Nr. 36)	<i>Pca2</i> ₁ (Nr. 29)
<i>a</i>	7.781(2) Å	12.8835(2) Å
<i>b</i>	13.010(3) Å	7.6819(1) Å
<i>c</i>	11.610(2) Å	11.4395(2) Å
<i>V</i> , <i>Z</i>	1175.3(4) Å ³ , 4	1132.16(3) Å ³ , 4
Diffraktometer, <i>T</i>	STOE IPDS I, 293 K	Xcalibur Gemini Ruby Ultra
Strahlung, λ Å		- Mo-K α , 0.71073 -
Dichte ρ_{calc} g cm ⁻³	2.182	2.265
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ mm ⁻¹	5.313	5.515
gemessene Reflexe	6435	15555
unabhängige Reflexe [<i>R</i> _{int}]	1164 [0.0442]	3848 [0.0268]
Data/restraints/Parameter	1164 / 1 / 64	3848 / 1 / 168
<i>R</i> -Werte ($I > 2\sigma(I)$)	<i>R</i> ₁ = 0.0362, <i>wR</i> ₂ = 0.0893	<i>R</i> ₁ = 0.0213, <i>wR</i> ₂ = 0.0428
<i>R</i> -Werte (Alle Reflexe)	<i>R</i> ₁ = 0.0375, <i>wR</i> ₂ = 0.0899	<i>R</i> ₁ = 0.0241, <i>wR</i> ₂ = 0.0437
GooF	1.100	1.031
$\Delta\rho_{\text{min}}$, $\Delta\rho_{\text{max}}$	-0.840, 1.330	-0.472, 0.982
Wichtungparameter	<i>a</i> = 0.0559, <i>b</i> = 3.4867	<i>a</i> = 0.0204, <i>b</i> = 0
Flack-Parameter	-0.03(9)	0.00(2)

Die Verbindung kann nur unter Verwendung eines Überschuss an konzentrierter Säure hergestellt werden, da das Dabcomolekül im zweifach protonierten Zustand mit einem pK_s -Wert von 2.97^[146] eine stärkere Säure darstellt als Ameisensäure^[147] und Flusssäure^[148].

Die Struktur und Verfeinerungsdaten, die unter der Bezeichnung **A2T** aufgeführt sind, gehören zur Tieftemperaturmodifikation von **A2**. Da die Verbindung im DSC eine reversible Phasenumwandlung bei -10 °C zeigt, wurde ein Einkristalldatensatz bei 123 K gemessen. Unterhalb der Umwandlungstemperatur liegt **A2** ebenfalls orthorhombisch vor. Es erfolgt jedoch ein Symmetrieabbau, der zum Verlust der Zentrierung führt und in der azentrischen Raumgruppe $Pca2_1$ (Nr. 29) mit den Zellkonstanten $a = 12.8835(2)$ Å, $b = 7.6819(1)$ Å, $c = 11.4395(2)$ Å, $V = 1132.16(3)$ Å³ und $Z = 4$ resultiert. Auf die strukturellen Veränderungen beim Modifikationswechsel wird an späterer Stelle noch eingegangen.

In **A2** liegt das organische Kation in einer ekliptischen Konformation vor. Die beiden Stickstoffatome und eine Ethylengruppe des Bizyklus liegen in der Spiegelebene. Beide Ammoniumprotonen bilden Wasserstoffbrückenbindungen aus. Eine dieser Bindungen zeigt auf das I2-Iodidion, die Andere zeigt auf ein, statistisch auf zwei Positionen beiderseits der Spiegelebene fehlgeordnetes, Sauerstoffatom des Hydrat-Wassermoleküls, s. **Abb. 3.A.2.1**.

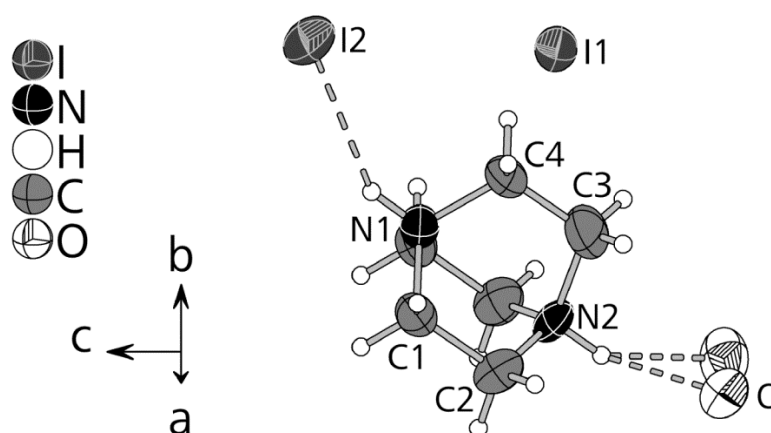


Abb. 3.A.2.1. Kation, Iodidionen und fehlgeordnetes Sauerstoffatom des Hydratmoleküls in **A2**.

Die Protonen am Hydrat konnten durch die Fehlordnung nicht lokalisiert werden. Durch den geringen Abstand zwischen Sauerstoffatom und den nächstgelegenen Iodidion von 3.3 bis 3.6 Å ist anzunehmen, dass die Protonen in O-H...I-Wasserstoffbrückenbindungen involviert sind. Das I1-Iodidion agiert als Akzeptor für eine C-H...I-Bindung des Kations mit einer Länge von 3.104(0) Å. Dadurch erfolgt eine Verknüpfung der Kationen über die Iodidionen zu einer 1D-Kette parallel [1 0 0], s. **Abb. 3.A.2.2**. Durch zwei weitere derartige Bindungen mit einer Länge von knapp unter der Summe der van der Waals Radien von Wasserstoff- und Iodatome erfolgt eine Vernetzung zur 2D-Schichtstruktur senkrecht zu [0 1 0] und zum 3D-Gerüst.^[57]

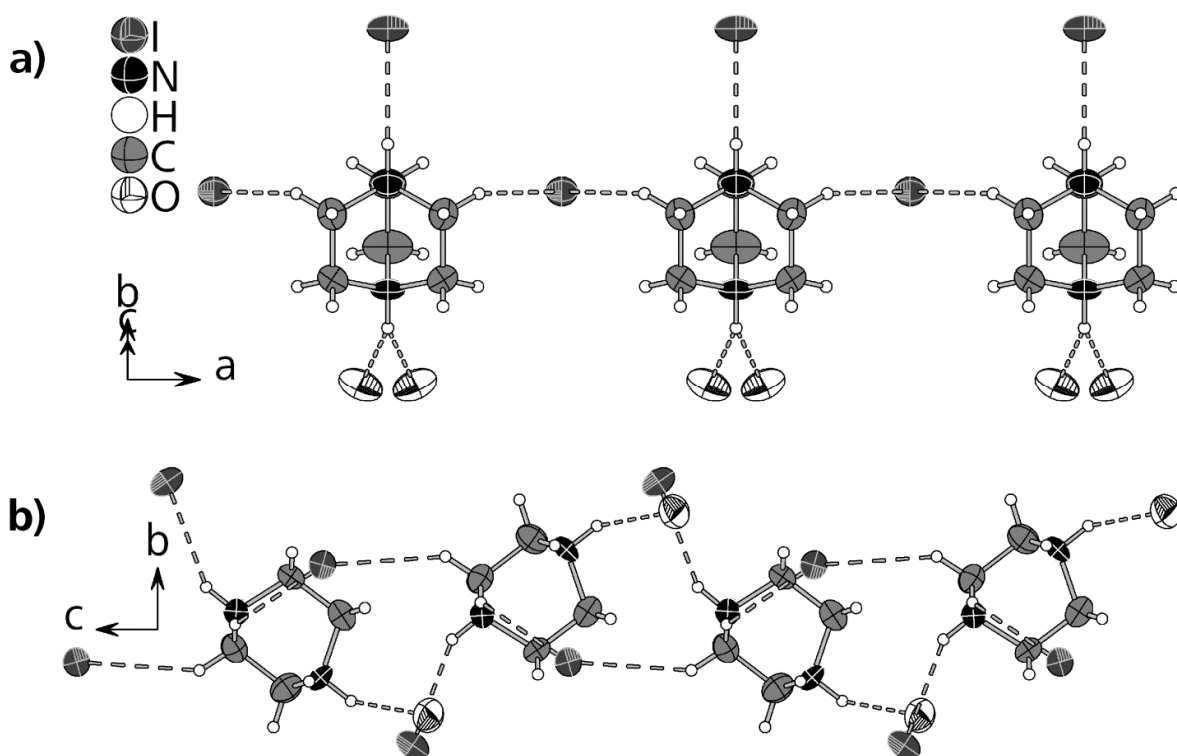


Abb. 3.A.2.2. Ausschnitte aus der (a)) H-Brückenkettenstruktur und (b)) -schichtstruktur in **A2**.

Wie bereits an früherer Stelle erwähnt unterliegt **A2** einer reversiblen Phasenumwandlung beim Abkühlen, was sich durch DSC-Messungen deutlich zeigt, s. **Abb. 3.A.2.3**.

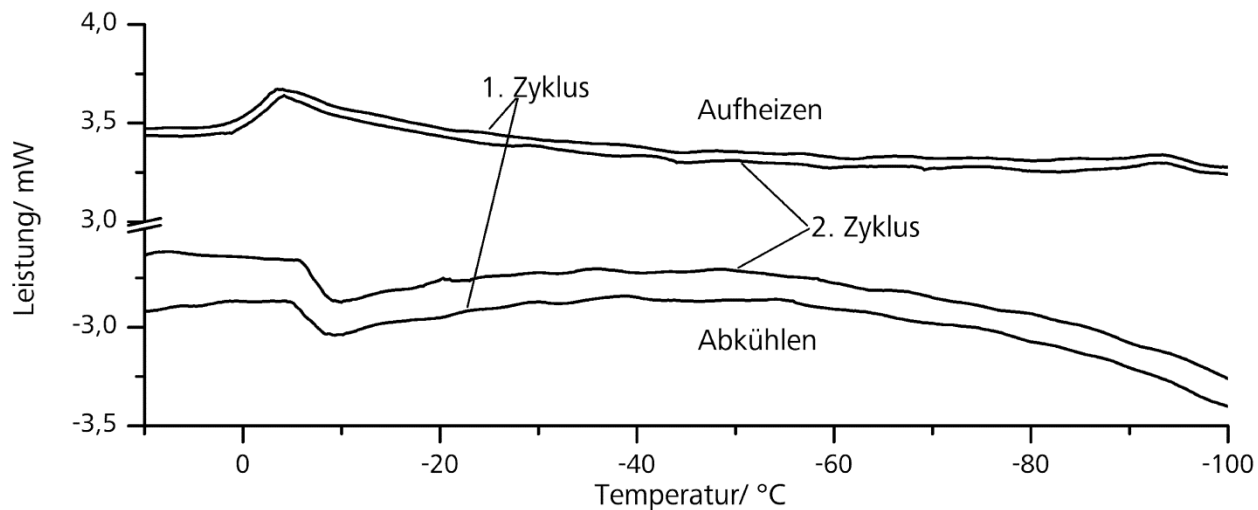
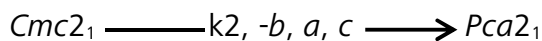


Abb. 3.A.2.3. DSC-Kurven, die den reversiblen Übergang von **A2** nach **A2T** zeigen.

Die Umwandlung erfolgt bei einer Temperatur von ca. -10 °C und geht mit einem Symmetrieabbau unter Verlust der Zentrierung einher. Es handelt sich um einen klassengleichen Phasenübergang, s. **Schema 3.A.2.1**.



Schema 3.A.2.1. Phasenübergang von **A2** nach **A2T**.

Strukturell äußert sich die Umwandlung dadurch, dass das Wassermolekül in **A2T** geordnet vorliegt, wodurch die beiden Wasserstoffatome des Moleküls aus den Röntgenbeugungsdaten lokalisiert werden können, und dadurch, dass das Dabcomolekül eine gestaffelte Konformation einnimmt, da die Spiegelebene in **A2** durch eine Gleitspiegelebene in **A2T** ersetzt wird. Die Anordnung der asymmetrischen Einheit in **A2T** ist in **Abb. 3.A.2.3** gezeigt.

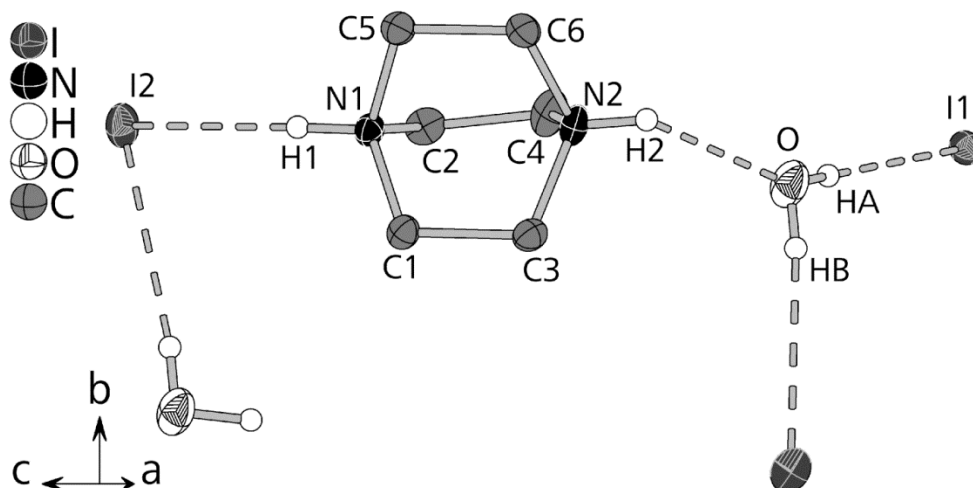


Abb. 3.A.2.3. Anordnung der Moleküle in **A2T** mit Atombezeichnungen an der asymmetrischen Einheit (an Kohlenstoff gebundene H-Atome wurden der Übersicht halber entfernt).

Durch die Lokalisierung der Wasserstoffatome des Wassermoleküls wird sichtbar, dass beide Atome O-H \cdots I-Wasserstoffbrückenbindungen zu den Iodidionen ausbilden. Durch die kurzen O-H \cdots I-, N-H \cdots I- und N-H \cdots O-Bindungen werden die Moleküle und Ionen in **A2T** zu einem 1D-Strang parallel $[0\ 0\ 1]$ verknüpft. Auch in **A2T** liegen C-H \cdots I-Wasserstoffbrückenbindungen vor. Die kürzeste derartige Bindung mit einer Länge von knapp über 3 Å verursacht bereits eine weitere Vernetzung der Stränge zu einer 2D-Schichtstruktur senkrecht zu $[0\ 1\ 0]$, s. **Abb. 3.A.2.4**. Ab einer Länge der C-H \cdots I-Bindungen von knapp über 3.1 Å werden die Schichten miteinander zum 3D-Gerüst verknüpft.

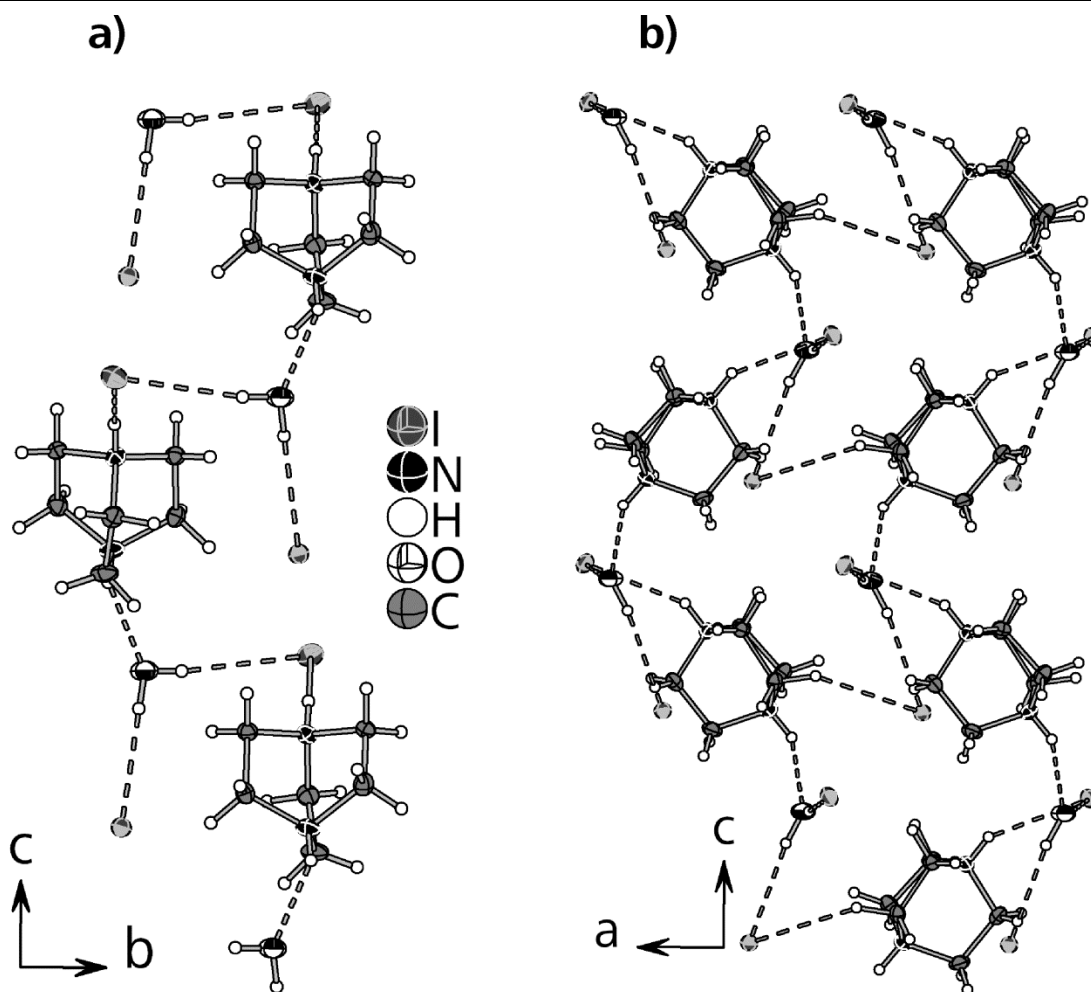


Abb. 3.A.2.4. (a) Strang und (b) Schichtstruktur durch Wasserstoffbrückenvernetzung in **A2T**.

In **Tabelle 3.A.2.2.** sind zum Vergleich die Längen der Wasserstoffbrückenbindungen in **A2** und **A2T** aufgeführt. Es fällt auf, dass der klassengleiche Phasenübergang und die unterschiedliche Messtemperatur wenig Einfluss auf die Länge der Bindungen nehmen. Deutlich zu erkennen ist, dass die Wasserstoffbrückenbindungen, die in **A2T** durch das Wassermolekül gebildet werden, DHA-Winkel aufweisen, die deutlich näher an 180° sind als die entsprechenden Winkel der anderen Bindungen. Die Abstände $d(\text{H}\cdots\text{A})$ sind bei den Ammoniumprotonen ähnlich denen der Wasserstoffatome des Hydratmoleküls und in beiden Fällen deutlich kürzer als bei den Ethylenprotonen des Dabcomoleküls. Dies entspricht genau dem Trend der Stärke der Donorqualität für Wasserstoffbrückenbindungen, da diese mit steigender Azidität der Protonen bzw. Polarität der D-H-Bindung zunimmt.

Tabelle 3.A.2.2. Wasserstoffbrückenbindungen in **A2** und **A2T**.

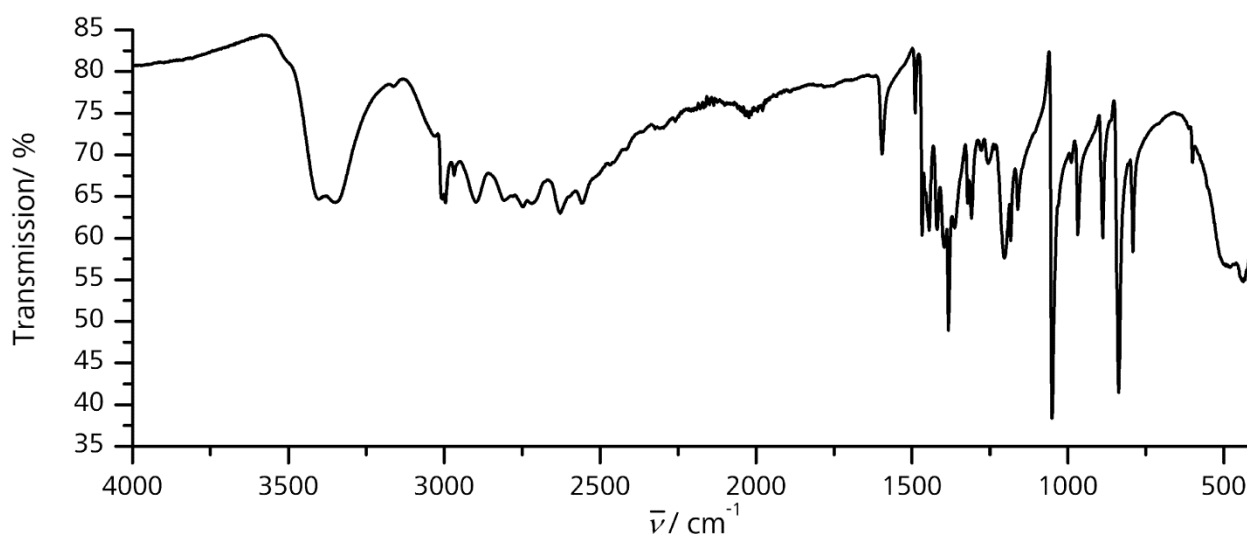
Verbindung	D-H...A	$d(\text{H}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$d(\text{D}\cdots\text{A})/\text{\AA}$	$\angle (\text{DHA})/^\circ$
A2	N2H...O	1.95	2.77	148
	N1H...I2	2.65	3.46	150
	OH...I2*	-	3.38	-
	OH...I1*	-	3.59	-
	C1H...I1	3.10	3.89	140
	C4H...I1	3.11	3.97	144
A2T	N1H...I2	2.66	3.45	150
	N2H...O	1.99	2.74	142
	OH...I2	2.74	3.51	172
	OH...I1	2.66	3.54	169
	C1H...I1	3.06	3.82	141
	C2H...I1	3.06	3.94	149
	C3H...I1	3.04	3.88	143

*die Wasserstoffatome des Wassermoleküls konnten bei 293 K nicht lokalisiert werden.

Eine derartige Vernetzung über Wasserstoffbrückenbindungen tritt häufig in Hydraten und Solvaten von Dabcohydrohalogeniden auf.^[149-152]

Die Anwesenheit von Wasserstoffbrückenbindungen in **A2** äußert sich auch in den Schwingungsspektren, da hier die IR-Absorptionsbande der Steckschwingungen des Wassermoleküls zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben wird. Die Verschiebung kommt durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu den nächstgelegenen Iodidionen zu Stande. Die $\nu\text{-O-H}$ -Schwingungen tauchen bei **A2** bei 3403 und 3353 cm^{-1} auf, s. **Abb.**

3.A.2.5.

**Abb. 3.A.2.5.** IR-Spektrum von **A2**.

Damit sind sie gegenüber der Schwingung in $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bei dem das Perchloratanion als sehr schwacher H-Brückenakzeptor vorliegt, um ca. 200 cm^{-1} zu niedrigeren Energien verschoben. Das Wassermolekül in **A2** und **A2T** agiert sowohl als Akzeptor gegenüber der Ammoniumgruppe des Dabcokations als auch als Donor gegenüber den Iodidionen. Eine derartige N-H \cdots O-Wasserstoffbrückenbindung führt zu einer deutlichen Verstärkung der Bindungen zu den Iodidionen.^[153]

3. 1. Monomere und Insel-Halogenocuprate(I)

Halogenocuprate(I) bilden eine Vielzahl an verschiedenen isolierten Clustern mit sehr unterschiedlichen Kationen. Wie bereits erwähnt, konnten bereits alle der drei in der Einleitung beschriebenen Baueinheiten auch als Monomere beobachtet werden, s. **Kapitel 1.1.1.**^[1,8,10,14-20] Bei den isolierten Clustern mit mehreren Kupferatomen pro Cluster lässt sich eine große Vielfalt beobachten. Sehr häufig wurden bisher die $[\text{Cu}_4\text{X}_6]^{2-}$ -Cluster ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$)^[9,22,56,68,154-161] beobachtet, aber es sind auch exotischere Cluster bekannt, wie der $[\text{Cu}_8\text{I}_{13}]^{5-}$ -Cluster^[22], der aus einem iodidzentrierten I_{12} -Cuboktaeder besteht. In diesem besetzen die Kupferatome alle acht Tetraederlücken, oder der würfelförmige $[\text{Cu}_{36}\text{I}_{56}]^{20-}$ -Cluster, der sich mit dem Pyridiniumkation bildet^[35], s. **Abb. 3.1.1.**

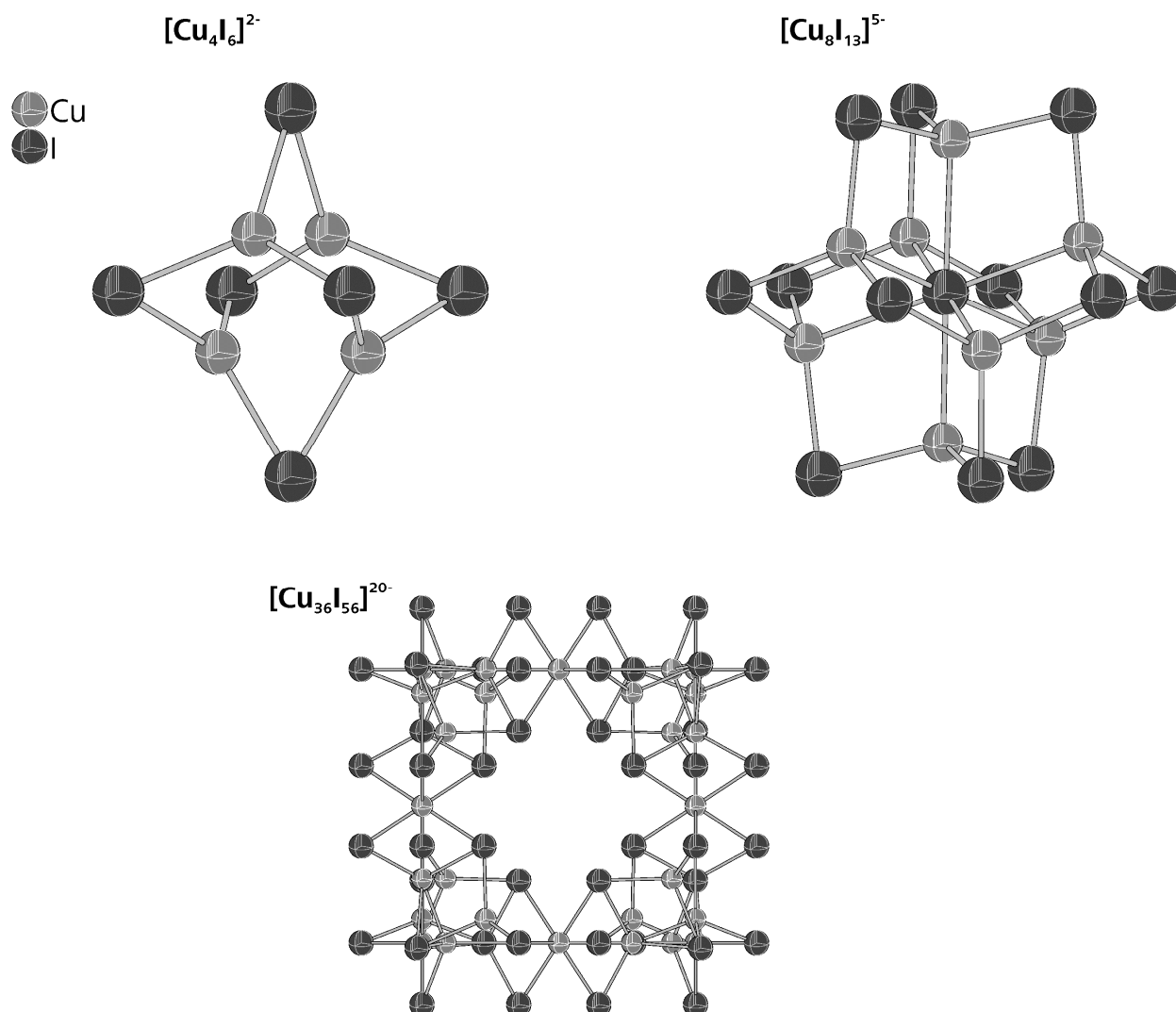


Abb. 3.1.1. $[\text{Cu}_4\text{I}_6]^{2-}$ -Cluster^[56], $[\text{Cu}_8\text{I}_{13}]^{5-}$ -Cluster^[22] und $[\text{Cu}_{36}\text{I}_{56}]^{20-}$ -Cluster^[35].

3. 1. 1. [DabcoH₂][CuX₃] (X = Cl, Br, I)

Die drei Verbindungen DabcoH₂ CuCl₃ (**1**), DabcoH₂ CuBr₃ (**2**) und DabcoH₂ CuI₃ (**3**) wurden in Solvothermalsynthese in Aceton (**1**) und Acetonitril (**2** und **3**) bei 130 °C hergestellt und bildeten sich in Form von plättchenförmigen Kristallen innerhalb von sieben Tagen (**1** und **2**) bzw. 14 Tagen (**3**). Als Edukte wurden Kupfer(I)halogenide und Dabcodihydrohalogenide (**1**^[162] und **2**^[149]) bzw. Dabcodihydroiodidmonohydrat^[145] (**3**) verwendet. Die Verbindungen sind isotyp und kristallisieren orthorhombisch in der Raumgruppe *Pnma*, *Z* = 4 mit den Zellkonstanten *a* = 14.132(5) Å, *b* = 7.831(3) Å, *c* = 9.354(4) Å, *V* = 1035.2(7) Å³ (**1**) bzw. *a* = 14.7119(8) Å, *b* = 8.0193(5) Å, *c* = 9.3718(4) Å, *V* = 1105.7(1) Å³ (**2**) und *a* = 15.659(2) Å, *b* = 8.315(1) Å, *c* = 9.668(1) Å, *V* = 1258.8(3) Å³ (**3**). Weitere Struktur- und Verfeinerungsdaten sind in **Tabelle 3.1.1.1** wiedergegeben.

Tabelle 3.1.1.1. Struktur- und Verfeinerungsdaten von **1**, **2** und **3**

Verbindung	[N ₂ C ₆ H ₁₄][CuCl ₃] (1)	[N ₂ C ₆ H ₁₄][CuBr ₃] (2)	[N ₂ C ₆ H ₁₄][CuI ₃] (3)
Formelmass <i>M</i> / g mol ⁻¹	284.08	417.46	558.43
Raumgruppe	- <i>Pnma</i> (Nr. 62) -		
<i>a</i> / Å	14.132(5)	14.6646(3)	15.695(2)
<i>b</i> / Å	7.831(3)	8.0143(2)	8.315(1)
<i>c</i> / Å	9.354(4)	9.2129(2)	9.668(1)
<i>V</i> / Å ³ , <i>Z</i>	1035.2(7), 4	1082.76(4), 4	1258.8(3), 4
Diffraktometer, <i>T</i>	STOE IPDS I, 293 K	Agilent Supernova, 123 K	STOE IPDS I, 293 K
Strahlung, <i>λ</i> / Å	Mo-K _α , 0.71073	Mo-K _α , 0.71073	Mo-K _α , 0.71073
Dichte <i>ρ</i> _{calc} / g cm ⁻³	1.823	2.561	2.947
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> (Mo-K _α)/ mm ⁻¹	2.833	13.040	9.052
gemessene Reflexe	7434	10202	5064
unabhängige Reflexe [<i>R</i> _{int}]	732 [0.0331]	1975 [0.0208]	741 [0.0346]
Daten/restraints/Parameter	732 / 0 / 82	1975 / 0 / 82	741 / 0 / 82
<i>R</i> -Werte (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0335 <i>wR</i> ₂ = 0.0836	<i>R</i> ₁ = 0.0200 <i>wR</i> ₂ = 0.0452	<i>R</i> ₁ = 0.0248 <i>wR</i> ₂ = 0.0619
<i>R</i> -Werte (Alle Reflexe)	<i>R</i> ₁ = 0.0409 <i>wR</i> ₂ = 0.0859	<i>R</i> ₁ = 0.0242 <i>wR</i> ₂ = 0.0463	<i>R</i> ₁ = 0.0304 <i>wR</i> ₂ = 0.0635
GooF	1.083	1.126	1.068
Δ <i>ρ</i> _{min} , Δ <i>ρ</i> _{max} / eÅ ⁻³	-0.296, 0.642	-0.670, 1.367	-0.484, 0.738
Wichtungsparameter	a = 0.0582, b = 0	a = 0.0175, b = 1.2175	a = 0.0450, b = 0

3. 1. Monomere und Insel-Halogenocuprate(I)

Die Verbindungen **2** und **3** wurden bereits in der gleichnamigen Masterarbeit^[163] beschrieben und ihre Daten sind hier zur besseren Vergleichbarkeit erneut aufgeführt. Außerdem werden bisher fehlende Daten ergänzt und zum Teil alte Ergebnisse durch bessere Daten ersetzt. Im diesem Kapitel steht X, sofern nicht anders angegeben, immer für die drei Halogenoliganden Cl⁻, Br⁻ und I⁻.

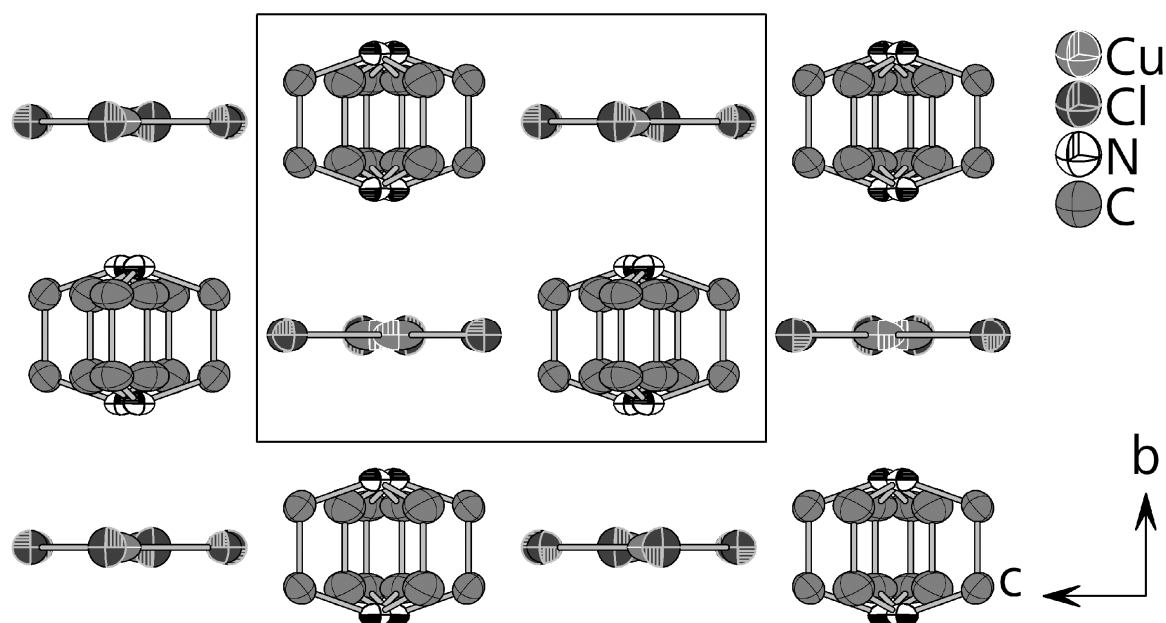


Abbildung 3.1.1.1. Packung der Anionen und Kationen in **1**.

Die Verbindungen enthalten ein trigonal planares Komplexanion das in einer Spiegelebene auf einer 4c Wyckoff Position liegt. Beim Kation handelt es sich um zweifach protonierte Dabco Moleküle in ekliptischer Konformation deren C-C-Bindungen auf halber Höhe von der Spiegelebene durchschnitten werden. Die Kationen und Komplexanionen sind in Reihen angeordnet und bilden eine tetragonale Packung parallel zu $[1\ 0\ 0]$, s. **Abb. 3.1.1.1**. Diese Anordnung der Komplexanionen führt zu einer stärkeren Verlängerung der *a*-Achse im Vergleich zur *b*- und *c*-Achse mit zunehmender Größe der Halogenoliganden, da die Cu-X-Bindungen tendenziell stärker parallel zur *a*-Achse ausgerichtet sind als zu den anderen Achsen. Die Verlängerung der Achsen ist die Folge der Verlängerung der Cu-X-Bindungen sowie der größeren Abstände $d(X-X)$ zwischen den Halogenoliganden benachbarter Komplexanionen innerhalb der Reihe Cl, Br, I.

Die Komplexanionen in **1**, **2** und **3** weisen je drei verschiedene Cu-X-Bindungslängen auf. Die Unterschiede in den Abständen $d(Cu-X)$ sind bei **1** am größten und werden mit abnehmender Elektronegativität der Halogenoliganden immer kleiner. Die einzelnen Komplexanionen werden durch die Ammoniumprotonen der Kationen voneinander separiert.

Durch die Anordnung der Anionen liegt das Proton in relativ naher Umgebung zu zwei Halogenoliganden eines Komplexanions und hat einen größeren Abstand zum Halogenoliganden des benachbarten Komplexanions, s. **Abb. 3.1.1.2.**

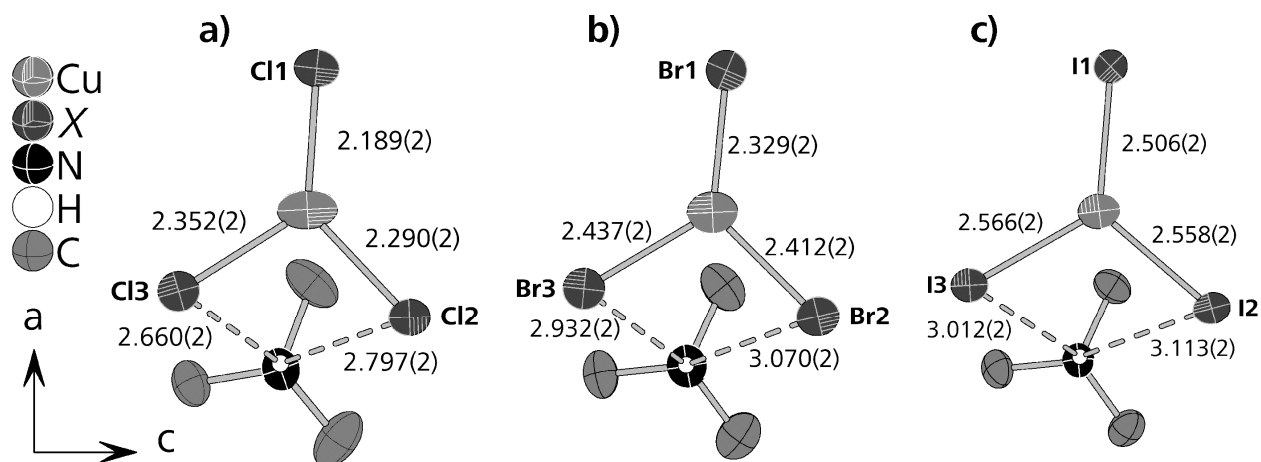


Abbildung 3.1.1.2. $[\text{CuX}_3]^-$ Komplexanionen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in (a) **1**, (b) **2** und (c) **3** mit Wasserstoffbrückenbindung zum Ammoniumproton. An Kohlenstoff gebundene H-Atome sind nicht gezeigt. Bindungslängen in Å.

Die $\text{N-H}\cdots\text{X}$ -Abstände korrelieren stark mit den Cu-X -Bindungslängen, wobei sich eine inverse Proportionalität beobachten lässt. Somit treten die kürzesten $\text{H}\cdots\text{X}$ -Abstände bei den längsten Cu-X -Bindungen auf. Die unterschiedlichen Bindungslängen reflektieren auch in den FIR-Spektren der Verbindungen, wo sich jeweils drei unterschiedliche Schwingungsmoden beobachten lassen, s. **Tabelle 3.1.1.2** und **Abb. 3.1.1.3**. Die Bindungslängen $d(\text{Cu-Br})$ stammen der aus einer Einkristallmessung bei Raumtemperatur, was eine bessere Vergleichbarkeit mit Raumtemperaturdaten von **1** und **3** gewährleistet. Bei den Kupfer(I)halogenidschwingungsmoden ist es zum Teil möglich aus der Schwingungsenergie auf die Bindungslänge zu schließen und umgekehrt. Bei Phosphorselenidaddukten mit Kupfer(I)halogeniden konnte die Wellenzahl mittels **Formel 3.1.1.1** aus der Bindungslänge berechnet werden.^[164,165] Die Schwingungen in **1**, **2** und **3** können nicht vollständig mit dieser Formel in die Bindungslängen überführt werden. Lediglich bei den kürzesten Cu-X -Bindungen, welche nicht an kurzen Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind stimmen die berechneten Wellenzahlen mit den gemessenen überein..

$$\nu = b(r)^{-m} \quad (3.1.1.1)$$

$$\nu = \text{Wellenzahl/ cm}^{-1}, r = d(\text{Cu-X})/\text{Å} \ (\text{X} = \text{Br}, \text{I}), b = 18000 \ (\text{Br}), 32300 \ (\text{I}), m = 5.2 \ (\text{Br}), 5.6 \ (\text{I}).^{[165]}$$

3. 1. Monomere und Insel-Halogenocuprate(I)

Tabelle 3.1.1.2. Cu-X und H \cdots X (zu benachbarten N-H-Protonen) Abstände und zugehörige Cu-X-Schwingungsmoden.

Verbindung		1	2	3
$d/\text{\AA}$	Cu-X1	2.189(2)	2.329(2)	2.506(2)
	Cu-X2	2.290(2)	2.412(2)	2.558(2)
	Cu-X3	2.352(2)	2.437(2)	2.566(2)
$d/\text{\AA}$	H \cdots X1	3.112(2)	3.260(2)	3.449(2)
	H \cdots X2	2.797(2)	3.070(2)	3.113(2)
	H \cdots X3	2.660(2)	2.932(2)	3.012(2)
$\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Cu-X1	407	226	181
	Cu-X2	314	160	144
	Cu-X3	175	127	113

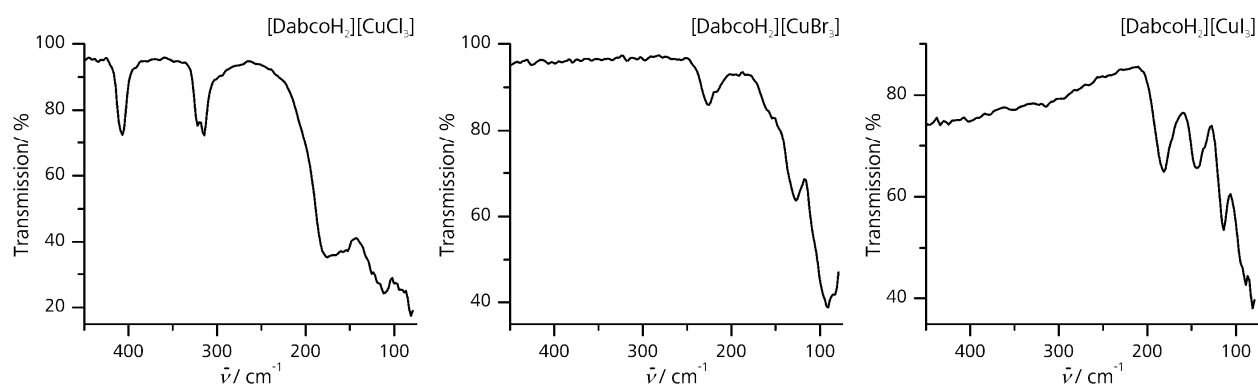


Abb. 3.1.1.3. FIR-Spektren von **1**, **2** und **3**.

Durch die Wasserstoffbrückenbindungen wird jedes Komplexanion mit zwei benachbarten Molekülkationen verbunden. Da die DabcoH₂-Dikationen über zwei Ammonium-N-H-Gruppen verfügen, die jeweils eine gegabelte Wasserstoffbrückenbindung ausbilden, werden die monomeren Komplexanionen über die Kationen durch N-H \cdots X-Cu-Wasserstoffbrückenbindungen zu einer eindimensionalen Kette parallel [0 1 0] verbrückt, s.

Abb. 3.1.1.4. Eine derartige Vernetzung über Wasserstoffbrückenbindungen tritt in Salzen von DabcoH⁺- und DabcoH₂²⁺-Kationen, vor allem bei Anwesenheit von Hydrat- oder Solvatmolekülen, häufig auf.^[108,109,145,149-152]

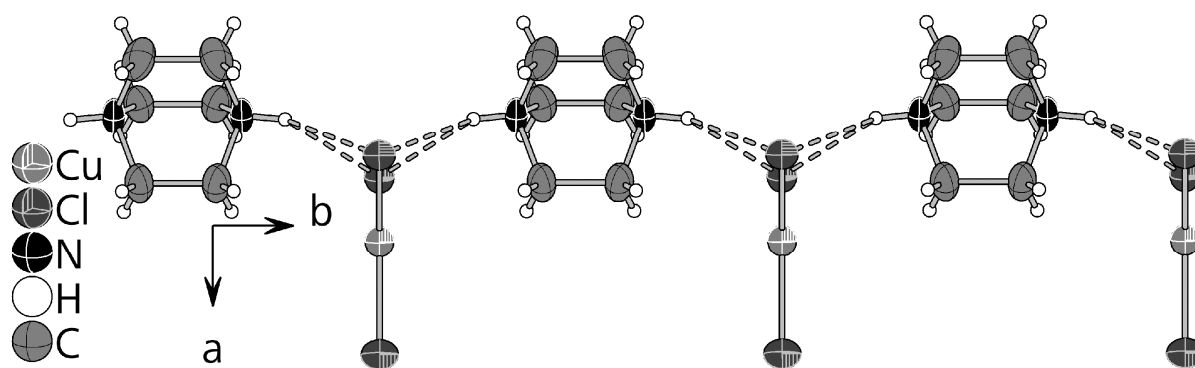


Abb. 3.1.1.4. Ausschnitt aus der, mit Wasserstoffbrückenbindungen gebildeten, Kettenstruktur in **1**.

Die Ausbildung von monomeren Komplexanionen in **1**, **2** und **3** ist überraschend, da das zweifach protonierte Dabcomolekül eine sehr hohe Ladungsdichte aufweist. Bekanntermaßen werden monomere Komplexanionen vor allem von großen Kationen mit geringer Ladungsdichte gebildet.^[1,10] Offenbar hat die Ausbildung von N-H...X-Cu Wasserstoffbrückenbindungen einen stabilisierenden Einfluss auf kleine, hochgeladene Komplexanionen. So bilden sich auch die $[\text{CuX}_4]^{3-}$ -Monomere ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), welche die Halogenocuprat(I)komplexe mit den höchsten bisher beobachteten Ladungsdichten darstellen, ausnahmslos mit protonierten Kationen unter Ausbildung derartiger Wasserstoffbrückenbindungen.^[8, 16, 18]

In den folgenden Absätzen werden die Verbindungen **1-3** mit bereits bekannten Vertretern der Trihalogenocuprate(I) verglichen, die sich mit organischen Kationen oder mit kationischen Metallkomplexen bilden. Die bisher entdeckten Verbindungen wurden, wie zu erwarten, mit verhältnismäßig großen Kationen mit geringer Ladungsdichte synthetisiert. Entsprechende Trichlorocuprate(I) wurden bisher mit dem Tetramethylphosphoniumkation^[15], mit einem kationischen Tetra(N-methylimidazol)-Kupfer(II)komplex^[166], dem N,N'-Dimethyl-N,N'-(2-methyl-2-azapropylen)amidiniumkation^[167], dem kationischen 4-(tert-Butoxycarbonyl-methyl)-1,4,8,11-tetra-azabicyclo[10.2.2]hexadecan-N,N',N'',N''',O-Kupfer(II)komplex^[168], dem 1-Dodecyl-3-methylimidazoliumkation^[169] und dem 1,3,2-Dithiazolylumkation^[170] beobachtet. Tribromocuprate(I) wurden mit dem Tetramethylphosphoniumkation^[17], dem Methyltriphenylphosphoniumkation^[20], dem Bromo,tris(1-pyrazolylethyl)amine-Kupfer(II) Komplex^[171], dem N,N,N',N'-Tetra-allylpiperazindiumkation^[172], dem 3,5-Dimethyl-1,2-dithioliumkation^[173], dem 6-Amino-1,3-dimethyl-5-((2-carboxyphenyl)azo)uraciliumkation^[174], dem S,S'-bis(4-(Trimethylammonio)phenyl)disulfid^[175], dem kationischen (10-(Aminomethyl)-2-(isopropylidenaminomethyl)-2,5,7,7,10-pentamethyl-4,8-diaza-1(2,6)pyridina-cyclodecaphan-4-en)-Kupfer(II)komplex^[176], dem kationischen 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan-

3. 1. Monomere und Insel-Halogenocuprate(I)

Kupfer(II)komplex^[177], dem 2,3-Dimethylchinoxaliniumkation^[178], dem 4-Dimethylaminopyridiniumkation^[179], dem S-(2-Aminoethyl)thiuroniumkation^[180] und dem anti-3,3'-bis(4-Fluorobenzyl)-1,1'-ethylendiimidazoliumkation^[181] beobachtet.

Die bisher bekannten Triiodocuprate(I) wurden mit dem Methyltriphenylphosphoniumkation^[20], dem Isopropylviologendikation^[182], dem Dodecyldimethylsulfoniumkation^[183], dem 1-Propylchinoliniumkation^[184], dem Cobalticenium(III)komplex^[37], dem kationischen (μ_6 -Oxo)-octakis(μ_3 -hydroxo)-tetraaqua-tetradecakis(dimethylsulfoxide)-hexa-Yttrium(III)komplex^[185], dem kationischen hexakis(dimethylsulfoxid)-diaqua-Yttrium(III)komplex^[21], dem kationischen hexakis(Dimethylsulfoxid)-bis(dimethylformamid)-Yttrium(III)komplex^[21], dem (μ -Hydroxo)-(1,1-bis(2-pyridyl)ethylmethylether-N,N',O)-Kupfer(II)komplex^[186], dem kationischen tris(μ -N,N-bis(2-Pyridylmethyl)-N-2-oxyethylamin)-tri-Kupfer(I)komplex^[187], dem 4,5-Dihydro-3a,5a-diazoniumpyrenkation^[188], dem kationischen octakis(N,N-Dimethylformamid)-Terbium(III)komplex^[189], dem kationischen octakis(Dimethylsulfoxid)-Terbium(III)komplex^[189], dem S,S'-bis(4-(Trimethylammonio)phenyl)disulfidkation^[175], dem kationischen (μ_3 -Hydroxo)-tris(μ_3 -8-amino-4-methyl-5-azaocta-2,4-dien-2-olato)-tri-Kupfer(II)komplex^[190] und dem kationischen bis(μ -Hydroxo)-bis(2-(3-(dimethylamino)propyl)-1,1,3,3-tetramethylguanidin)-di-Kupfer(II)komplex^[191] gebildet.

Erwartungsgemäß weisen die Cu-X-Bindungslängen der aufgeführten Verbindungen ohne starke Wasserstoffbrückenbindungsdonoren keine so große Spanne auf wie es in **1**, **2** und **3** der Fall ist. Dies liegt offensichtlich an der Anwesenheit von starken N-H \cdots X-Cu Wasserstoffbrückenbindungen in den DabcoH₂ Trihalogenocupraten(I), die eine Schwächung und damit einhergehend eine Verlängerung bei zwei von drei Cu-X-Bindungen verursachen, während die dritte, kürzere Bindung lediglich minimalen derartigen Einflüssen unterworfen ist. Der Längenunterschied Δd zwischen der kürzesten und der längsten Cu-X-Bindung ist in **1**, **2** und **3** folglich größer als in den bisher in der Literatur beschriebenen Trihalogenocupraten(I), s. **Tabellen 3.1.1.3.a, b und c**. In den Tabellen sind die Namen der Kationen der bereits bekannten Verbindungen so abgekürzt, dass eine eindeutige Zuordnung noch möglich ist.

Tabelle 3.1.1.3.a Struktur der Trichlorocuprate(I)

Verbindung bzw. Kation	d_o (Cu-Cl)/ Å	Δd / Å	$\Delta d/d_o$ / %
1	2.277	0.163	7.2
PMe ₄ ⁺ [15]	2.221	0.018	0.8
[Cu(N-Methylimidazol) ₄] ²⁺ [166]	2.243	0.034	1.5
Dimethyl-methyl-azapropylen-	2.248	0.051	2.3
amidinium [*] [167]	2.250	0.035	1.6
[Cu(tetraazabicyclo[10.2.2]hexadekan)] ²⁺ [168]	2.253	0.107	4.7
Dodecyl-methylimidazolim ^[169]	2.246	0.056	2.5
1,3,2-dithiazolylium [*] [170]	2.239	0.093	4.2
	2.235	0.054	2.4

*) Verbindung mit zwei Komplexanionen in der asymmetrischen Einheit

Die Trichlorocuprate(I) weisen alle sehr ähnliche durchschnittliche Cu-Cl-Bindungslängen auf. Die Spanne Δd zwischen dem kürzesten und dem längsten Abstand d (Cu-Cl) ist bei **1** deutlich größer als bei den anderen bekannten Verbindungen. In der tetra-N-Methylimidazol-Kupfer(II)verbindung tritt zwar ein Hydratmolekül auf, das sich mit Abständen d (O \cdots Cl) von 3.60(2) Å und 3.69(2) Å verhältnismäßig nah am Trichlorocuprat(I) befindet, aber unglücklicherweise wurden keine Koordinaten für die Protonen des Wassermoleküls publiziert.^[166] Sollten die Protonen Wasserstoffbrückenbindungen zu den Komplexanionen ausbilden, so haben diese offensichtlich keinen Einfluss auf dessen Struktur. Die zweitgrößte Spanne tritt bei der anderen Verbindung mit einem Kupfer(II)komplex als Kation auf.^[168] Hier kann man eine gegabelte Wasserstoffbrückenbindung beobachten, die von einer N-H-Bindung des Liganden zu zwei Chloroliganden des Trichlorocuprates(I) ausgebildet ist. Die Abstände d (H \cdots Cl) liegen bei 2.56(1) Å und 2.775(6) Å.^[168] Der kürzere Abstand ist also signifikant kleiner als der kürzeste Abstand in **1**. Interessant ist auch, dass bei der 1,3,2-Dithiazolyliumverbindung zwei Komplexanionen vorliegen, deren Spanne der Cu-Cl-Bindungslängen sich deutlich unterscheidet obwohl das Kation nicht über starke Wasserstoffbrückendonoren verfügt und sich die Koordinationsspären der beiden Komplexanionen nicht deutlich voneinander unterscheiden.^[170]

3. 1. Monomere und Insel-Halogenocuprate(I)

Tabelle 3.1.1.3.b Struktur der Tribromocuprate(I)

Verbindung bzw. Kation	d_o (Cu-Br)/ Å	Δd / Å	$\Delta d/d_o$ %
2	2.393	0.108	4.5
PMe ₄ ^{+a} [17]	2.365	0	0
PMePh ₃ ^{+a} [20]	2.355	0.005	0.2
[Cu(pyrazolyethylamin) ₃ Br] ^{+a} [171]	2.386	0.020	0.8
Tetraallylpiperazindium ^[172]	2.377	0.107	4.5
Amino-dimethyl-etc.uracilium ^[174]	2.366	0.051	2.2
Trimethylamminophenyldisulfid ^[175]	2.367	0.027	1.1
[Cu(pyridina-cyclodecaphan-4-en)] ²⁺ [176]	2.385	0.057	2.4
[Cu(tetraazacyclotetradecan)] ²⁺ [177] ^b	2.384	0.019	0.8
	2.385	0.027	1.1
Dimethylchinoxalinium ^[178]	2.373	0.07	3.0
Dimethylaminopyridinium ^[179]	2.374	0.092	3.9
Aminoethylthiuronium ^[180]	2.447	0.470	19.2
Fluorobenzylethylendiimidazolium ^[181]	2.368	0.056	2.4

a) Tribromocuprat(I) mit D_{3h} -Symmetrie; b) Verbindung mit zwei Komplexanionen in der asymmetrischen Einheit

Im Gegensatz zu **1** bei den Trichlorocupraten weist **2** nicht die größte Spanne der Cu-Br-Bindungslängen der Tribromocuprate(I) auf. Das Tetraallylpiperazinium-Tribromocuprat(I)^[172] hat eine Spanne, die mit 4.5% des Durchschnitts der Bindungslängen genauso groß ist wie der von **2** mit 4.5%. Dies ist überraschend, da dieses Kation nicht über starke Wasserstoffbrückendonoren verfügt und lediglich C-H...Br-Cu-Kontakte ausbilden kann.^[172] Offenbar wird das Komplexanion hier durch die Packung der Kationen und Anionen deformiert, so dass stark unterschiedliche Cu-Br-Bindungslängen vorliegen. Am stärksten ist der Unterschied zwischen kürzester und längster Bindung bei der Verbindung mit dem S-(2-Aminoethyl)thiuroniumkation. Er beträgt hier 19.2% des Durchschnitts der Cu-Br-Bindungslängen.^[180] Die Kationen bilden hier mit ihren Ammonium- und Amidprotonen starke Wasserstoffbrückenbindungen zu den Bromoliganden des Komplexanions aus, wobei die kürzesten dieser Bindungen mit 2.51(6) Å, 2.69(6) Å und 2.70(7) Å^[180] deutlich die bei **2** auftretenden Abstände d (Cu-Br) unterschreiten. Durch diese starken N-H...Br-Cu-Bindungen und die Packung der Kationen und Anion, bei der sich Schichten aus Kationen und Anionen abwechseln, weicht die Form der Komplexanionen stark von der idealen D_{3h} -Symmetrie ab und nähert sich fast einer T-förmigen Gestalt mit Br-Cu-Br-Winkeln von 101, 102 und 157°.^[180]

Tabelle 3.1.1.3.c Struktur der Triiodocuprate(I)

Verbindung	d_o (Cu-I)/ Å	Δd / Å	$\Delta d/d_o$ %
3	2.543	0.060	2.4
PMePh ₃ ^{+[20]}	2.554	0.030	1.2
[Y(DMSO) ₆ (H ₂ O) ₂] ^{3+[21]}	2.536	0.023	0.9
[Y(DMSO) ₆ (DMF) ₂] ^{3+[21]}	2.549	0.031	1.2
[CoCp ₂] ^{+[37]}	2.545	0.023	0.9
Trimethylamminophenyldisulfid ^[175]	2.530	0.036	1.4
Isopropylviologen ^[182]	2.526	0.047	1.9
Dodecyldimethylsulfonium ^[183]	2.545	0.039	1.5
Propylcholinium ^[184]	2.530	0.037	1.5
[Y ₆ (DMSO) ₁₄ (H ₂ O) ₄ (OH) ₈ O] ^{8+[185]}	2.544	0.082	3.2
[Cu(pyridylethylmethylether)] ^[186]	2.546	0.040	1.6
[Cu(Pyridylmethoxyethylamin)] ^[187]	2.526	0.001	0
Dihydrodiazoniumpyren ^[188]	2.521	0.031	1.2
[Tb(DMF) ₈] ^{3+[189]}	2.538	0.027	1.1
[Tb(DMSO) ₈] ^{3+[189]}	2.538	0.026	1.0
[Cu ₃ (aminomethylazaooctadienolato) ₃ (OH)] ^{2+[190]}	2.547	0.109	4.3
[Cu ₂ (Me ₂ aminopropyl-Me ₄ guanidin) ₂ (OH) ₂] ^{2+[191]}	2.551	0.037	1.5

Genau wie bei den Bromocupraten(I) weisen zwei der bereits bekannten Triiodocuprate(I) größere Spannen der Cu-I-Bindungslängen auf als **3**. In beiden treten starke Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Protonen von Hydroxo-, Aqua- bzw. Alkylaminliganden der Kationen und den Iodoliganden der Komplexanionen auf.^[185,190] Im Fall der Yttriumverbindung liegen zwei kurze Bindungen von Hydroxoliganden mit Abständen $d(\text{H}\cdots\text{I})$ von 2.784(1) Å und 2.849(1) Å sowie eine Bindung von einem Aqualiganden mit einem Abstand $d(\text{H}\cdots\text{I})$ von 2.742(1) Å vor.^[185] Im Fall des Kupfer(II)komplexes liegt eine sehr kurze O-H \cdots I-Cu-Wasserstoffbrückenbindung mit einer Länge von 2.65(1) Å, zwischen einem Hydroxoliganden und dem Komplexanion, und eine N-H \cdots I-Cu-Wasserstoffbrückenbindung vom Alkylaminliganden mit einer Länge von 2.91(1) Å vor.^[190] Alle diese Bindungen sind kürzer als diejenigen die in **3** auftreten. Darüber hinaus ist die O-H-Bindung signifikant polarer als die N-H-Bindung. Wodurch die Hydroxoliganden bessere Donoren sind als die DabcoH₂-Kationen in **3**. Durch die Koordination der Aqua- und Hydroxoliganden an die Y³⁺-^[185] und Cu²⁺-Metallionen^[190] wird die Donorqualität der Protonen noch erhöht.^[153] Dies erklärt die größere Spanne der Cu-I-Bindungslängen in den beiden Verbindungen im Vergleich zur Spanne in **3**.

3. 1. Monomere und Insel-Halogenocuprate(I)

Zusätzlich zu den $\text{N-H}\cdots\text{X-Cu}$ Wasserstoffbrückenbindungen finden sich in **1**, **2** und **3** noch viele weitere $\text{C-H}\cdots\text{X-Cu}$ -Kontakte mit Abständen $d(\text{H}\cdots\text{X})$ die in der gleichen Größenordnung sind wie der Abstand $d(\text{H}\cdots\text{X1})$ zwischen den X1-Atomen und den Ammoniumprotonen der Kationen, s. **Tabelle 3.1.1.2**, und ebenso kürzer sind als die Summe der van der Waals Radien des Wasserstoffatoms und des Halogenatoms.^[57]

Bei **1** führt die Einbeziehung derartiger Kontakte bis einschließlich eines Abstandes $d(\text{H}\cdots\text{Cl})$ von 2.923(1) Å zunächst zu keiner weiteren Vernetzung, da lediglich die Moleküle miteinander verknüpft werden, die bereits durch die Wasserstoffbrückenbindungen der Ammoniumprotonen zum Strang verbrückt wurden. Die nächstlängeren Kontakte mit 2.926(1) Å führen zu einer Verknüpfung benachbarter Komplexanionen zu einem Doppelstrang, s. **Abb. 3.1.1.5**. Die Einbeziehung weiterer Kontakte bis zur Summe der van der Waals Radien von 2.95 Å führt zu keiner weiteren Vernetzung der Doppelstränge.

Bei **2** sind die kürzesten $\text{C-H}\cdots\text{Br-Cu}$ -Kontakte mit 2.906(1) Å in der Tat kürzer als die $\text{N-H}\cdots\text{Br-Cu}$ -Bindungen und führen bereits zu einer Verbrückung der Stränge zu einer 2D-Schichtstruktur, s. **Abb. 3.1.1.5**. Die Einbeziehung der nächstlängeren Kontakte mit 2.983(1) Å führt bereits zur Ausbildung einer 3D-Gerüststruktur.

In **3** führt die Einbeziehung der $\text{C-H}\cdots\text{I-Cu}$ -Kontakte, die kürzer als die Summe der van der Waals Radien sind, ab 3.168(1) Å zur Ausbildung eines Doppelstranges analog zu dem, der bei **1** beobachtet werden kann. Es erfolgt keine weitere Vernetzung wenn die Kontakte bis zur Länge der Summe der van der Waals Radien von 3.18 Å involviert werden. Erst bei einer Länge von 3.219(1) Å erfolgt die Vernetzung zum 3D Gerüst ohne vorherige Bildung einer Schichtstruktur.

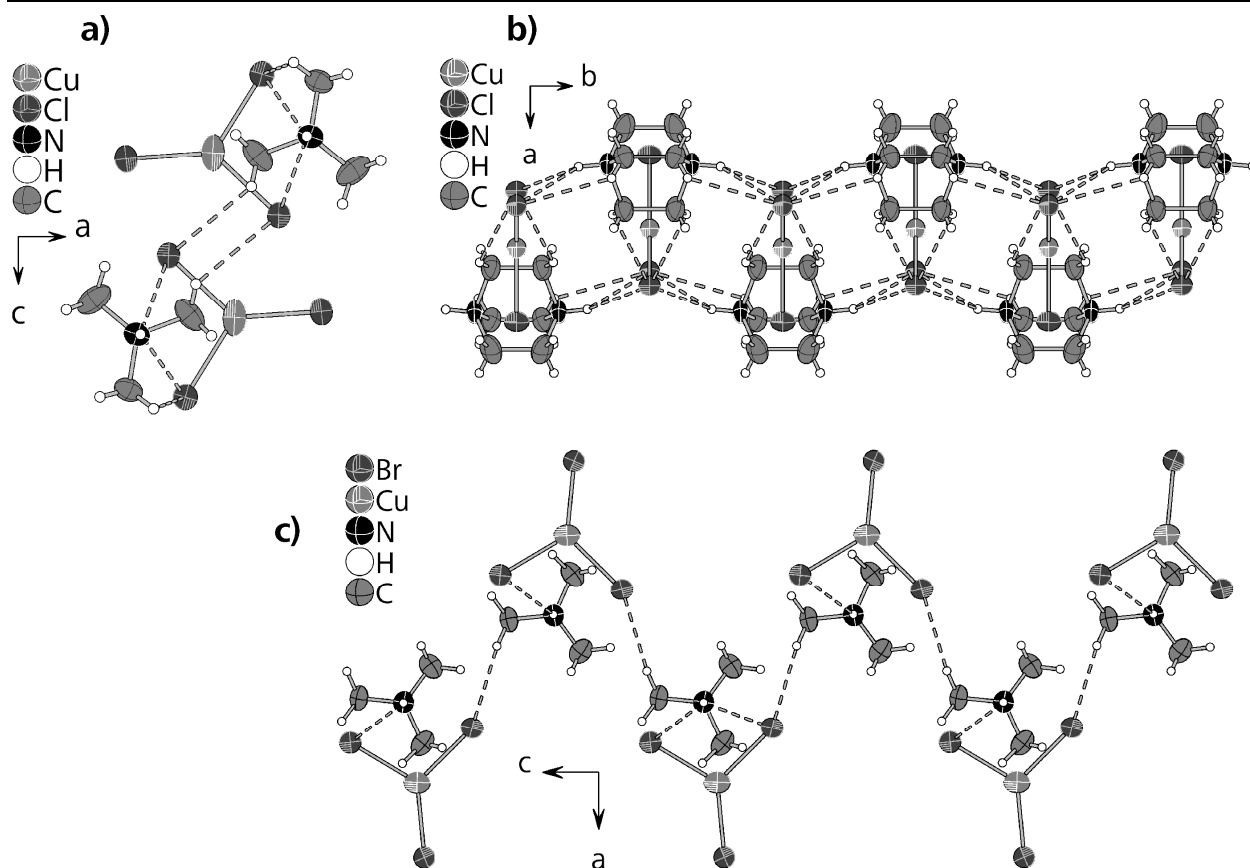


Abb. 3.1.1.5. Vernetzung durch C-H...X-Cu-Kontakte in **1** (a) und b)) und **2** (c)).

Wie die meisten Halogenocuprate(I) zeigen auch **1**, **2** und **3** sichtbare Lumineszenz bei Anregung mit UV-Licht. Die Emission bei 300 K von **1** hat eine blaue Farbe mit dem Emissionsmaximum bei 425 nm, während die von **2** und **3** mit den Emissionsmaxima bei 400 nm (**2**) und 405 nm (**3**) bereits violett erscheinen, wobei die Farbe der Emission von **3** aufgrund der geringen Intensität bereits schlecht zu erkennen ist, s. **Abb. 3.1.1.5**. Die Halbwertsbreiten der Emissionen liegen bei 65 nm (**1** und **3**) bzw. 55 nm (**2**). Beim Abkühlen der Verbindungen auf 77 K beobachtet man bei allen eine Verringerung der Halbwertsbreite um etwa die Hälfte und eine leichte Blauverschiebung des Emissionsmaximums, welche beim Chlorocuprat(I) am größten ist und mit sinkender Ligandenfeldstärke abnimmt. Dieser Effekt reicht bereits aus um bei **1** beim Abkühlen eine Farbverschiebung von blau nach violett zu verursachen. Die Quantenausbeuten sind mit 30% bei **1** am größten und nehmen mit zunehmender Masse des Halogenoliganden so stark ab, dass die Quantenausbeute von **2** nur noch 15% und die von **3** lediglich 1% beträgt. Die Anregungsspektren zeigen eine Kante bei ca. 300 - 320 nm, wodurch es nicht möglich ist die Abklingzeiten der Verbindungen zu bestimmen, da die kurzweiligste dafür verwendbare Strahlenquelle eine Wellenlänge von 355 nm aufweist. Bei **1** und **2** kann die zu erwartende Rotverschiebung des Emissionsmaximums durch die abnehmende Ligandenfeldstärke beim Chlorocuprat(I) gegenüber dem

3. 1. Monomere und Insel-Halogenocuprate(I)

Bromocuprat(I) beobachtet werden.^[71,83,84,87,88] Das Emissionsmaximum von **3** bei 300 K ist gegenüber dem von **2** bei 300 K allerdings ebenfalls rotverschoben.

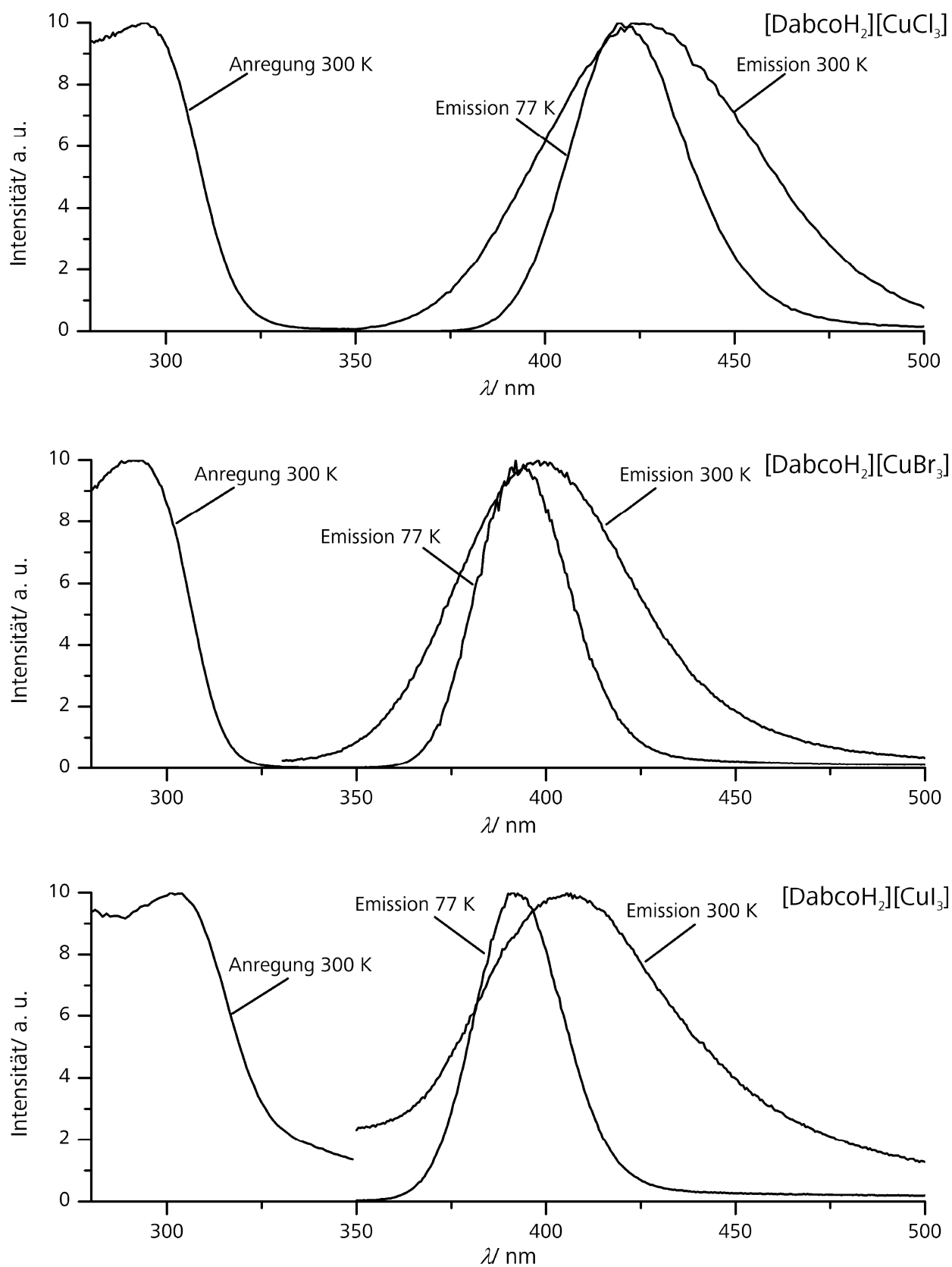


Abb. 3.1.1.5. Anregungs- und Emissionsspektren von **1**, **2** und **3**.

DFT-Rechnungen zeigen, dass das HOMO durch Cu-*d*-Orbitale und zu Anteilen durch Halogen-*p*-Orbitale gebildet wird, während das LUMO fast ausschließlich aus Cu-*s*- und Cu-*p*-Orbitalen besteht.

3. 1. 2. [HNMePip]₃[Cu₂I₅]

Das Tris(N-Methylpiperidinium)-tri- μ -iodo-diiido-dicuprat(I) [HNMePip]₃[Cu₂I₅] (**4**) wurde in einer Hydrothermalsynthese in Aceton bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C und einer Reaktionszeit von vier Tagen hergestellt. Bei den Edukten handelte es sich um Kupfer(I)iodid und N-Methylpiperidiniumiodid. **4** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P2₁/m* mit den Zellkonstanten $a = 11.116 \text{ \AA}$, $b = 14.147 \text{ \AA}$, $c = 19.655 \text{ \AA}$, $\beta = 93.03^\circ$, $V = 3086.6 \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$. Weitere Struktur- und Verfeinerungsdaten sind in **Tabelle 3.1.2.1.** wiedergegeben.

Tabelle 3.1.2.1. Struktur- und Verfeinerungsdaten von **4**

Summenformel	[NC ₆ H ₁₄] ₃ [Cu ₂ I ₅]
Formelmasse M/gmol^{-1}	1062.13
Raumgruppe	<i>P2₁/m</i> (Nr. 11)
$a/\text{\AA}$	11.1162(1)
$b/\text{\AA}$	14.1466(1)
$c/\text{\AA}$	19.6552(2)
$\beta/^\circ$	93.031(1)
$V/\text{\AA}^3$, Z	3086.58(5), 4
Diffraktometer, T	Agilent Supernova, 123 K
Strahlung, $\lambda/\text{\AA}$	Mo-K α , 0.71073
Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{gcm}^{-3}$	2.286
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	6.389
gemessene Reflexe	39207
unabhängige Reflexe	10965 [0.0242]
Data/restraints/Parameter	10965 / 0 / 407
R -Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0252$, $wR_2 = 0.0582$
R -Werte (Alle Reflexe)	$R_1 = 0.0299$, $wR_2 = 0.0601$
GooF	1.100
$\Delta\rho_{\text{min}}$, $\Delta\rho_{\text{max}}$	-1.641, 2.005
Wichtungsparameter	$a = 0.0255$, $b = 2.8061$

Die Ampulle enthielt nach Ablauf der Reaktion zwei flüssige Phasen. Bei der Oberen handelte es sich um das Lösungsmittel und bei der wesentlich viskosereren Unteren um das noch nicht kristalline Iodocuprat(I), welches vermutlich noch geringe Anteile an Lösungsmittel enthielt. Die Produktphase kristallisierte nach ca. 2.5 Jahren in Form langer, farbloser Kristallnadeln aus. Es war möglich die Kristallisationszeit drastisch zu verkürzen, indem die Synthese mit einem Überschuss an Kupfer(I)iodid durchgeführt wurde. Die Kristallisationszeit bei einem

Verhältnis CuI:NMePipHI von 3:2 war so kurz, dass die Produktphase nach dem Abkühlen des Autoklaven bereits vollständig auskristallisiert war, was einer Verkürzung der Kristallisationszeit um ca. drei Größenordnungen entspricht. Das in der Literatur beschriebene Tetrahexylammoniumiodocuprat(I) weist ebenfalls eine derartig lange Kristallisationszeit auf.^[192]

Der anionische Cluster besteht aus zwei CuI_4 -Tetraedern, die über eine gemeinsame Fläche miteinander verknüpft sind, s. **Abb. 3.1.2.1**. Die Flächenverknüpfung von CuI_4 -Tetraedern tritt häufig in catena-Iodocupraten(I) und 3D-Iodocuprat(I)-Gerüststrukturen auf,^[4,23,25,27,29,32] wobei diese in letzteren immer in Verbindung mit fehlgeordneten Kupferatomen auftritt. In **4** tritt keine derartige Fehlordnung auf. In der asymmetrischen Einheit von **4** liegen zwei unabhängige Anionen vor (Cu11, Cu12 bzw. Cu21, Cu22), die sich in ihrer Struktur nicht signifikant unterscheiden. In **Abb. 3.1.2.1** ist daher nur eines gezeigt.

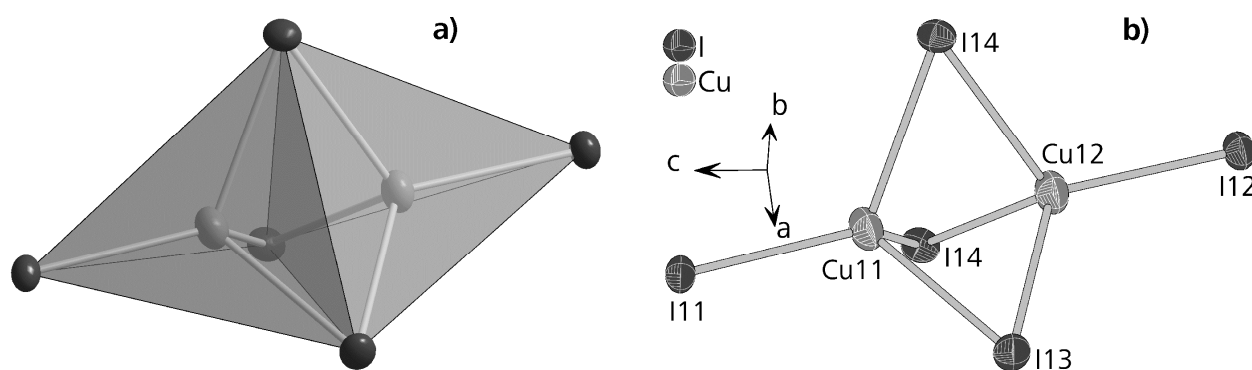


Abb. 3.1.2.1. $[\text{Cu}_2\text{I}_5]^{3-}$ -Anion in **4** in (a)) Polyeder- und (b)) Ball-and-Stick-Darstellung.

In der Literatur finden sich bisher nur zwei Beispiele für isolierte Kupferhalogenidcluster, in denen eine derartige Verknüpfung ohne Fehlordnung der Kupferatome auftritt. Die eine Verbindung enthält einen zu **4** isotypen $[\text{Cu}_2\text{I}_5]^{3-}$ -Cluster, der sich mit dem zweifach protonierten 1,3-Bis(4-Piperidyl)propan bildet (**4a**)^[31] und die andere einen $[\text{Cu}_3\text{I}_6]^{3-}$ -Cluster^[27], der sich mit dem Trimethylphenylammoniumkation bildet. Darüber hinaus existiert ein Cluster, in dem ein $[\text{Cu}_3\text{I}_6]^{3-}$ -Cluster vorliegt, der aus einem CuI_4 -Tetraeder besteht, der mit zwei weiteren CuI_4 -Tetraedern über jeweils eine gemeinsame Fläche verknüpft ist. Dieser Cluster bildet sich mit dem Cobalticeniumkation.^[193] Es existieren noch zwei weitere Isomere des $[\text{Cu}_2\text{I}_5]^{3-}$ -Clusters. Im $\text{Cs}_3[\text{Cu}_2\text{I}_5]$ ^[2] ist ein CuI_4 -Tetraeder über eine Kante mit einer CuI_3 -Einheit verknüpft und im oktaakis(DMSO)-Terbium(III)- und -Yttrium(III)komplex^[21,189] liegt ein planares Komplexanion vor, das aus zwei, über eine gemeinsame Ecke verknüpften, CuI_3 -Baueinheiten besteht. Darüber hinaus ist ein $[\text{Cu}_2\text{Br}_5]^{2-}$ -Cluster beschrieben, welcher zu dem in **4** vorhandenen $[\text{Cu}_2\text{I}_5]^{3-}$ -Cluster zwar isostrukturell aber nicht isoelektronisch ist. Bei diesem

3. 1. Monomere und Insel-Halogenocuprate(I)

Cluster, der aus zwei flächenverknüpften CuBr₄-Tetraedern besteht handelt es sich um eine gemischt valente Kupferverbindung. Dadurch wird eine bindende Wechselwirkung zwischen dem Kupfer(I)atom und dem Kupfer(II)atom möglich, was den sehr kurzen Abstand $d(\text{Cu-Cu})$ von 2.36 Å erklärt.^[194] Die Abstände $d(\text{Cu-I})$ in **4** weisen große Unterschiede auf, abhängig davon ob es sich um einen terminalen oder einen verbrückenden Iodoliganden handelt, s.

Tabelle 3.1.2.2.

Tabelle 3.1.2.2. Abstände $d(\text{Cu-I})$ und $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ in **4**.

Cu-Atom	I-Atom	$d/\text{Å}$	Cu-Atom	I-Atom	$d/\text{Å}$
Cu11-	I11	2.543(1)	Cu21-	I21	2.559(1)
	$\mu\text{-I13}$	2.734(1)		$\mu\text{-I23}$	2.678(1)
	$\mu\text{-I14}$	2.705(1)		$\mu\text{-I24}$	2.742(1)
Cu12-	I12	2.536(1)	Cu22-	I22	2.515(1)
	$\mu\text{-I13}$	2.738(1)		$\mu\text{-I23}$	2.800(1)
	$\mu\text{-I14}$	2.752(1)		$\mu\text{-I24}$	2.726(1)
Cu-Atom	Cu-Atom	$d/\text{Å}$			
Cu11 \cdots	Cu12	2.492(1)			
Cu21 \cdots	Cu22	2.495(1)			

Die entsprechenden Abstände in **4a** verhalten sich ähnlich, wobei die längsten Abstände $d(\text{Cu-I})$ bei den verbrückenden Iodoliganden über 2.9 Å lang sind.^[31] Dadurch wird ersichtlich, dass die Kupferatome in **4** und **4a** sich aus der Mitte des CuI₄-Tetraeders in Richtung der terminalen Liganden bewegen, um die elektrostatische Abstoßung durch das benachbarte Kupferatom zu minimieren. Dennoch kommen sich die beiden Kupferatome durch die Flächenverknüpfung der CuI₄-Tetraeder sehr nahe, s. **Tabelle 3.1.2.2**. Die Abstände sind mit 2.492(1) bzw. 2.495(1) Å kürzer als der Abstand $d(\text{Cu-Cu})$ von 2.515(4) Å in **4a**^[31], wobei die Abstände in beiden Verbindungen kürzer sind als die, die in elementarem Kupfer auftreten und eine Länge von 2.556 Å^[195] aufweisen. Es ist anzumerken, dass es sich bei der Struktur von **4a** um einen Einkristalldatensatz handelt der bei Raumtemperatur gemessen wurde^[31] während die Daten von **4** von einer Messung bei 123 K stammen. Der Unterschied in den Bindungslängen und anderen atomaren Abständen kann also zum Teil auch eine Folge der unterschiedlichen Messtemperatur sein.

Beim Kation in **4** handelt es sich um das N-Methylpiperidiniumion, dessen sechsgliedriger Piperidinring in einer Sesselkonformation vorliegt. Die Kationen bilden mit ihren Ammoniumprotonen N-H \cdots I-Cu-Wasserstoffbrückenbindungen zu den Iodoliganden der Komplexanionen aus, s. **Abb. 3.1.2.2**.

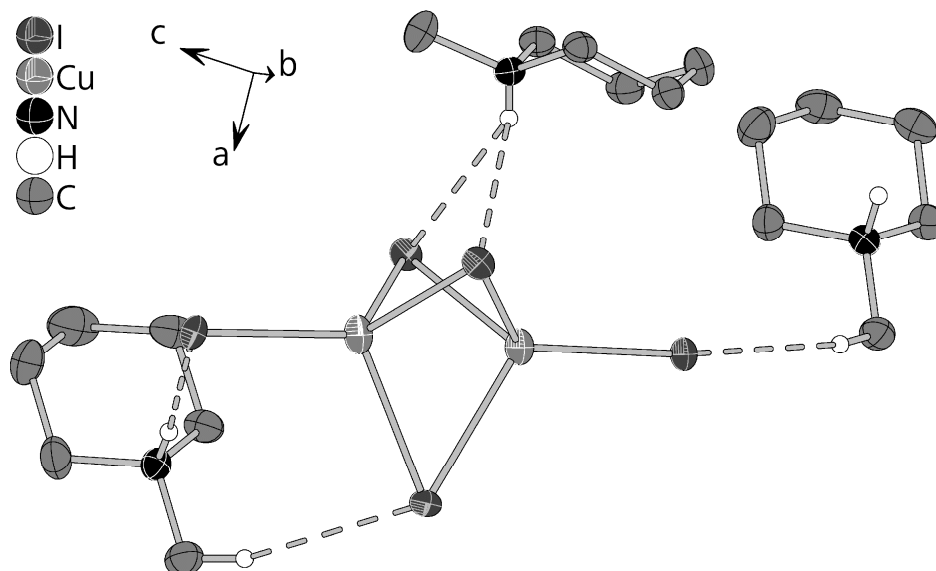


Abb. 3.1.2.2. Anion in **4** mit Kationen, die Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden; an Kohlenstoff gebundene H-Atome ohne derartige Bindungen und Kationen die oberhalb des Anions durch die Spiegelebene sind nicht gezeigt.

Hierbei werden sehr kurze, nahezu lineare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den N-H-Gruppen der Kationen und den terminalen Iodoliganden sowie wesentlich längere gegabelte Bindungen zu den verbrückenden Liganden beobachtet, s. **Tabelle 3.1.2.3.**

Tabelle 3.1.2.3. N-H \cdots I-Cu- und C-H \cdots I-Cu-Wasserstoffbrückenbindungen in **4**.

I-Atom	Donorgruppe	$d(\text{H}\cdots\text{I})$	I-Atom	Donorgruppe	$d(\text{H}\cdots\text{I})$
I11	NH	2.689(1)	I21	NH	2.584(1)
I14	N- μ -H*	3.137(1)	I24	N- μ -H*	3.064(1)
I12	CH ₃	3.160(1)	I22	CH ₃	3.000(1)
I13	CH ₃	3.162(1)	I23	CH ₃	2.978(1)
			I24	CH ₂	3.148(1)

*gegabelte Wasserstoffbrückenbindung zu zwei symmetrieäquivalenten Iodoliganden

Die Tabelle zeigt deutlich, dass die gegabelten Wasserstoffbrückenbindungen deutlich längere Abstände $d(\text{H}\cdots\text{I})$ aufweisen als die Linearen. Bei jedem der beiden symmetrieunabhängigen Anionen sind jeweils ein terminaler und ein verbrückender Iodoligand nicht in N-H \cdots I-Cu-Wasserstoffbrückenbindungen involviert, da die Packung der Kationen und Komplexanionen dies nicht erlaubt. Zu jedem dieser Liganden sind allerdings jeweils zwei lineare C-H \cdots I-Cu-Kontakte ausgebildet. Derartige Kontakte treten in Halogenocupraten(I) mit organischen Molekülkationen immer auf und sind der Grund dafür, dass 98% dieser Verbindungen bei der Kristallisation keine Solvate bilden.^[1] Die in **Tabelle 3.1.2.3** aufgeführten Wasserstoffbrückenbindungen und -kontakte sind alle kürzer als die

3. 1. Monomere und Insel-Halogenocuprate(I)

Summe der van der Waals Radien von Iod und Wasserstoff von 3.18 \AA .^[57] Die anionischen Cluster werden durch diese Bindungen und Kontakte zu einer 2-D Schichtstruktur vernetzt, deren Normalenvektor in der *a-c*-Ebene liegt, s. **Abb. 3.1.2.3**.

Die Abbildung zeigt deutlich, wie die Kationen zwischen den Anionen eingebettet sind. Bei Betrachtung der Schicht entlang des Schichtverlaufs fällt auf, dass nicht alle Kationen zur Vernetzung der Polyanionen beitragen sondern auch oberhalb und unterhalb der Schichten die Iodoliganden mit Wasserstoffbrückenbindungen koordinativ absättigen. Die einzelnen Schichten liegen nicht so isoliert vor wie in **Abb. 3.1.2.3 b)** zu sehen, da die nicht vernetzenden Kationen benachbarter Schichten nahezu auf gleicher Höhe liegen ohne eine weitere Vernetzung zu verursachen.

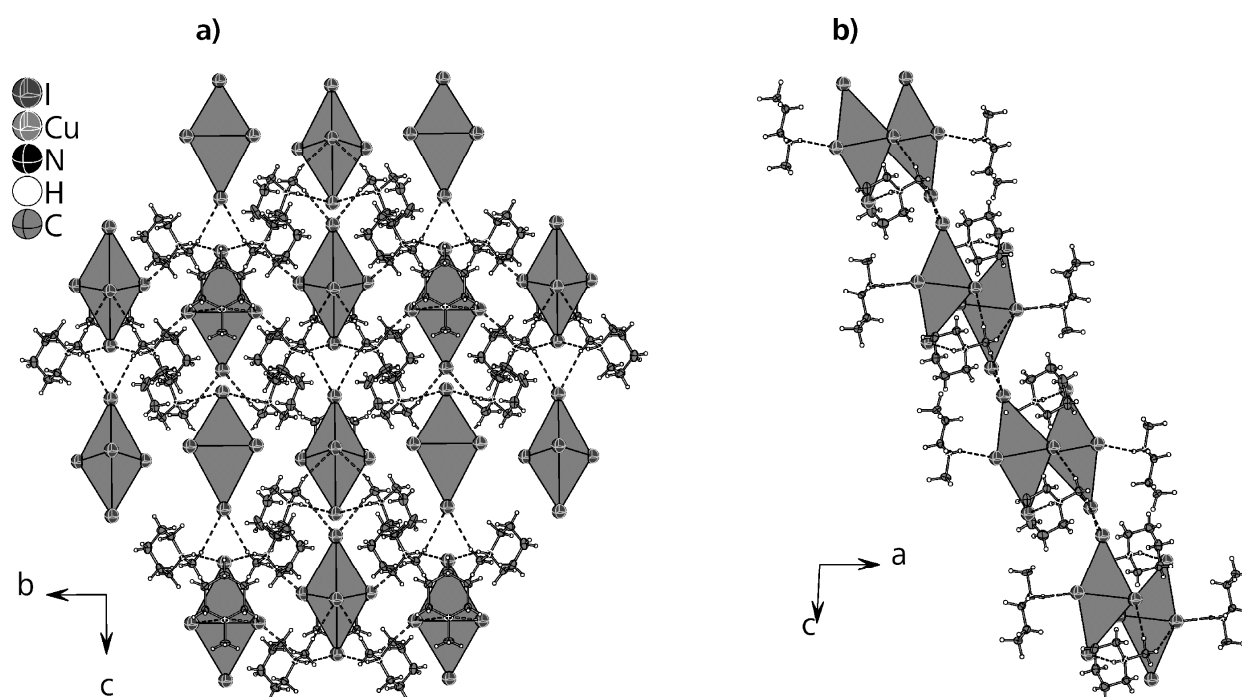


Abb. 3.1.2.3. Ausschnitt aus der Schichtstruktur in **4** (a) in Aufsicht und (b) entlang des Schichtverlaufs.

Die Verbindung zeigt intensive Lumineszenz bei UV-Anregung bei 300 K und bei 77 K. Bei Raumtemperatur kann eine weißstichige grüne Lumineszenz mit dem Emissionsmaximum bei 555 nm und einer Halbwertsbreite der Emissionsbande von 170 nm beobachtet werden. Der Weißstich der Emissionsfarbe wird durch die sehr große Bandenbreite verursacht. Bei der zusätzlichen Schulter am Emissionspeak bei 640 nm handelt es sich um eine Verunreinigung am Probenhalter, da die Emissionsbande der Schulter viel zu schmal für ein Halogenocuprat(I) ist. Aufgrund der großen Halbwertsbreite von **4** konnte die Emission der Verunreinigung mit bloßem Auge nicht wahrgenommen werden. Beim Abkühlen auf 77 K erfolgt eine Blauverschiebung des Emissionsmaximums auf 540 nm und es wird eine tiefgrüne

Lumineszenz mit einer Halbwertsbreite der Emissionsbande von 70 nm beobachtet, s. **Abb.**

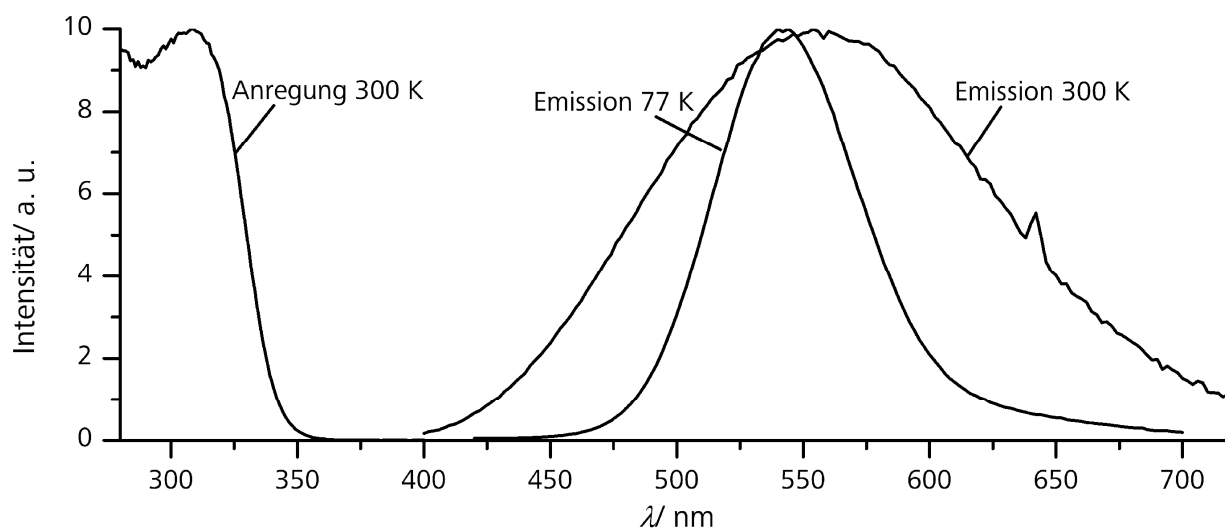
3.1.2.4.

Abb. 3.1.2.4. Anregungs- und Emissionsspektren von **4**.

Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass es sich bei den am HOMO bzw. LUMO beteiligten Atomorbitalen, genau wie bei **1-3**, um Cu-3*d*- und Iod-5*p*-Orbitale beim HOMO bzw. Cu-4*s*- und Cu-4*p*-Orbitale beim LUMO handelt.

3. 1. 3. [HNMePip]₃[Cu₃Br₆]

Das Tris(N-Methylpiperidinium)- μ_3 -bromo-tri- μ -bromo-dibromo-tricuprat(I) [HNMePip]₃[Cu₃Br₆] (**5**) wurde in einer Hydrothermalsynthese in Aceton bei einer Temperatur von 120° C und einer Reaktionszeit von sieben Tagen hergestellt. Als Edukte wurden Kupfer(I)bromid und N-Methylpiperidiniumbromid verwendet. Analog zur vorangegangenen N-Methylpiperidiniumverbindung erhielt man auch hier zwei flüssige Phasen in einer Ampulle. Wobei hier die extrem viskose Produktphase bereits innerhalb von weniger als zwei Tagen in Form von farblosen, plättchenförmigen Kristallen auskristallisierte. **5** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Zellkonstanten $a = 14.651(4)$ Å, $b = 10.614(2)$ Å, $c = 20.857(4)$ Å, $\beta = 103.38(2)^\circ$, $V = 3155(2)$ Å³ und $Z = 4$. Weitere Struktur- und Verfeinerungsdaten sind in **Tabelle 3.1.3.1** zu finden.

Tabelle 3.1.3.1. Struktur- und Verfeinerungsdaten von **5**

Verbindung	[NC ₆ H ₁₄] ₃ [Cu ₃ Br ₆]
Formelmasse M / gmol ⁻¹	970.63
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
a / Å	14.5424(3)
b / Å	10.5055(2)
c / Å	20.6014(4)
β / °	104.134(2)
V / Å ³ , Z	3052.1(1), 4
Diffraktometer, T	Agilent Supernova, 123 K
Strahlung, λ / Å	Mo-K α , 0.71073
Dichte ρ_{calc} / gcm ⁻³	2.112
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ / mm ⁻¹	9.938
gemessene Reflexe	27861
unabhängige Reflexe [R_{int}]	7356 [0.0249]
Data/restraints/Parameter	7356 / 0 / 397 (407 mit Cu-Split)
R -Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0244$, $wR_2 = 0.0477$
R -Werte (Alle Reflexe)	$R_1 = 0.0329$, $wR_2 = 0.0502$
R -Werte ($I > 2\sigma(I)$) mit Cu-Splitlage	$R_1 = 0.0251$, $wR_2 = 0.0442$
R -Werte (Alle Reflexe) mit Cu-Splitlage	$R_1 = 0.0361$, $wR_2 = 0.0470$
GooF	1.035
$\Delta\rho_{\text{min}}$, $\Delta\rho_{\text{max}}$	-1.400, 0.927 (-0.970, 0.860 mit Cu-Split)
Wichtungsparemeter	$a = 0.0168$, $b = 2.8948$
Wichtungsparemeter mit Cu-Splitlage	$a = 0.0141$, $b = 2.5635$

Der anionische Komplex besteht aus zwei CuBr_4 -Tetraedern und einer planaren CuBr_3 -Einheit, wobei jede der Baueinheiten mit den beiden anderen über jeweils eine gemeinsame Kante verknüpft ist, s. **Abb. 3.1.3.1**. Das trigonal koordinierte Kupferatom weist ein sehr langgezogenes Ellipsoid auf. Die Einführung einer Splitlage für dieses Kupferatom führt zu einer Verringerung der Restelektronendichte sowie zu einer geringfügigen Verbesserung des wR_2 -Werts, die mit einer Verschlechterung des R_1 -Werts in der gleichen Größenordnung einhergeht, s. **Tabelle 3.1.3.1**.

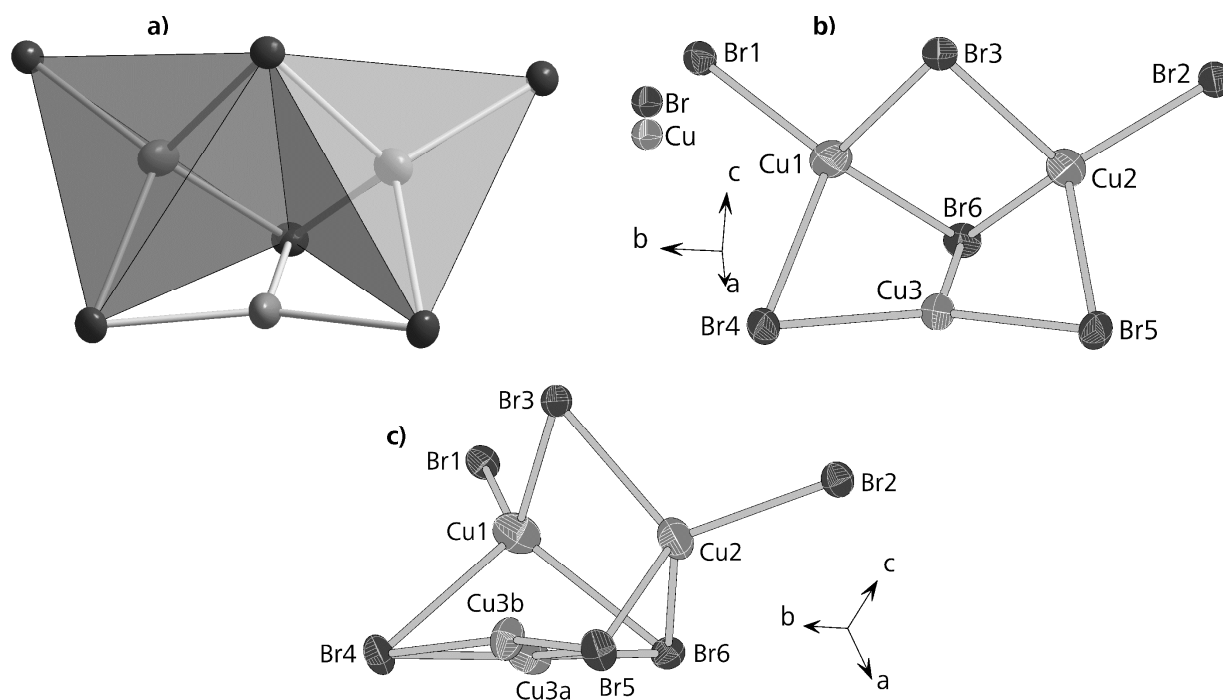


Abb. 3.1.3.1. $\text{Cu}_3\text{Br}_6^{3-}$ -Anion in **5** (a) in Polyeder- und Ball-and-Stick-Darstellung (b) ohne Splitlage und (c) mit Splitlage.

Die Besetzungsparameter der beiden fehlgeordneten Kupferlagen der CuBr_3 -Einheit betragen nach der Verfeinerung 86% für Cu3a und 14% für Cu3b. Der Abstand zwischen den beiden Positionen beträgt 0.4 Å, s. **Abb. 3.1.3.1**. Es fällt auf, dass sich die einzelnen Cu-Br-Bindungen relativ stark hinsichtlich ihrer Länge unterscheiden, s. **Tabelle 3.1.3.2**. Wie zu erwarten sind die Cu-Br-Bindungen zu terminalen und zweifach verbrückenden Bromoliganden am kürzesten und die längsten Bindungen werden beim dreifach verbrückenden Liganden beobachtet. Der längste Abstand $d(\text{Cu}-\text{Br})$ von 2.657(4) Å wird beim trigonal koordinierten Kupferatom beobachtet. Die Abstände des Kupferatoms der trigonalen Baueinheiten zu den Kupferatomen der kantenverknüpften tetragonalen Baugruppen in **5** sind sehr kurz und liegen im Bereich des metallischen Abstands $d(\text{Cu}-\text{Cu})$ von 2.556 Å.^[195] Der Abstand $d(\text{Cu}-\text{Cu})$ zwischen den beiden tetraedrisch koordinierten Kupferatomen ist mit

3. 1. Monomere und Insel-Halogenocuprat(I)

3.095(0) Å wesentlich länger. Dies kommt durch die Kantenverknüpfung der trigonal-planaren Baueinheit mit zwei tetraedrischen Baueinheiten zustande, die ihrerseits über eine gemeinsame Kante verknüpft sind. Die Verlängerung der Cu-Br-Bindung zwischen dem Kupferatom der trigonalen Baueinheit und dem μ_3 -Bromoliganden ist ein Hinweis auf die große elektrostatische Abstoßung zwischen den sehr nahe beieinander liegenden Kupferatomen. Ein analoges Verhalten wurde bereits bei **4** im vorigen Kapitel beschrieben, wobei der Effekt durch die Flächenverknüpfung zweier CuI_4 -Tetraeder wesentlich stärker ist, da bei Kantenverknüpfungen die Abstände zwischen den Atomen innerhalb der Polyeder länger sind. In **5** ist jedoch die positive Partialladung der Kupferatome größer, da die Bromoliganden eine höhere Elektronegativität aufweisen als die Iodoliganden und dadurch die Cu-Br-Bindung stärker polarisieren. Dadurch übersteigt die elektrostatische Abstoßung im Bromocuprat(I), bei gleichem Abstand der Kupferatome, diejenige im Iodocuprat(I).

Tabelle 3.1.3.2. Abstände $d(\text{Cu-Br})$ und $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ in **5** mit und ohne Splitlage.

Cu-Atom	Br-Atom	$d/\text{Å}$	Abstände für die Cu3-Splitlage		
Cu1	Br1	2.362(1)	Cu-Atom	Br-Atom	$d/\text{Å}$
	μ -Br3	2.519(1)	Cu3a	μ -Br4	2.24(1)
	μ -Br4	2.606(1)		μ -Br5	2.22(1)
	μ_3 -Br6	2.602(1)		μ_3 -Br6	3.02(2)
Cu2	Br2	2.359(1)	Cu3b	μ -Br4	2.312(3)
	μ -Br3	2.509(1)		μ -Br5	2.317(3)
	μ -Br5	2.586(1)		μ_3 -Br6	2.613(7)
	μ_3 -B6	2.615(1)	Cu-Atom	Cu-Atom	$d/\text{Å}$
Cu3	μ -Br4	2.300(1)	Cu3a	Cu1	2.65(1)
	μ -Br5	2.301(1)		Cu2	2.64(1)
	μ_3 -Br6	2.657(4)	Cu3b	Cu1	2.565(2)
Cu-Atom	Cu-Atom	$d/\text{Å}$		Cu2	2.548(2)
Cu3	Cu1	2.572(1)			
	Cu2	2.555(1)			

Bisher sind nur sehr wenige Halogenocuprat(I)cluster der Zusammensetzung $[\text{Cu}_3\text{X}_6]^{3-}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) bekannt. Es existiert ein Hexaiodotricuprat(I), das sich mit dem Trimethylphenylammoniumkation bildet und aus genau denselben Baueinheiten wie **5** besteht. Die beiden CuI_4 -Tetraeder in der genannten Verbindung sind allerdings über eine gemeinsame Fläche miteinander und über eine Kante dieser Fläche mit der trigonalen CuI_3 -Einheit verknüpft.^[27] Ein Iodocuprat mit einem $[\text{Cu}_3\text{I}_6]^{3-}$ -Cluster, der aus drei

Flächenverknüpften CuI_4 -Tetraedern besteht, wurde bereits im vorherigen Kapitel erwähnt.^[193] In einem Kupfer(I)bromid-MOF findet sich ein Linker mit der Zusammensetzung $[\text{Cu}_3\text{Br}_6]^{3-}$.^[196] Dieser besteht aus einem CuBr_4 -Tetraeder und zwei trigonalen CuBr_3 -Baueinheiten, wobei der Tetraeder mit einer trigonalen Baueinheit kantenverknüpft ist, während die zweite trigonale Baueinheit mit den beiden Erstgenannten über jeweils eine gemeinsame Ecke verknüpft ist.^[196] Bisher sind keine Chlorocuprate(I) mit dieser Zusammensetzung bekannt.

Beim Kation in **5** handelt es sich um ein protoniertes N-Methylpiperidinmolekül, welches analog zu **4** in der Sesselkonformation vorliegt. Es werden auch bei **5** $\text{N-H}\cdots\text{Br-Cu}$ -Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ammoniumprotonen und den Bromoliganden des Komplexanions gebildet, s. **Abb. 3.1.3.2**. Die drei in der Abbildung gezeigten $\text{H}\cdots\text{Br}$ -Bindungen sind die kürzesten, die in **5** auftreten. Alle $\text{C-H}\cdots\text{Br-Cu}$ -Bindungen weisen größere Abstände $d(\text{H}\cdots\text{Br})$ auf, s. **Tabelle 3.1.3.3**.

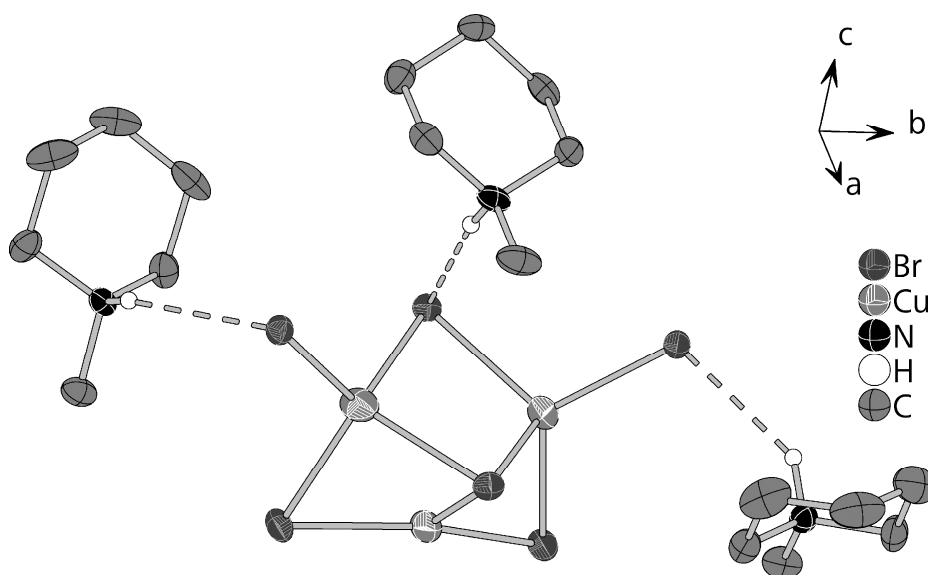


Abb. 3.1.3.2. Anion in **5** mit H-Brücken gebundenen Kationen;
an Kohlenstoff gebundene H-Atome sind nicht gezeigt.

Tabelle 3.1.3.3. Kürzeste $\text{N-H}\cdots\text{Br-Cu}$ - und $\text{C-H}\cdots\text{Br-Cu}$ -Wasserstoffbrückenbindungen in **5**.

Br-Atom	Donorgruppe	$d(\text{H}\cdots\text{Br})$	Br-Atom	Donorgruppe	$d(\text{H}\cdots\text{Br})$
Br1	NH	2.546(1)	Br4	CH_3	2.800(1)
Br2	NH	2.654(2)	Br5	CH_3	2.828(1)
Br3	NH	2.605(3)	Br6	CH_3	2.815(2)

Es überrascht, dass die Wasserstoffbrückenbindung zum verbrückenden, koordinativ stärker abgesättigten Br3-Bromoliganden kürzer ist, als diejenige zum terminalen Br2-Liganden. Dies wird durch die Packung von Molekülkationen und Komplexanionen bedingt. Genau wie in **4**

3. 1. Monomere und Insel-Halogenocuprate(I)

treten auch in **5** viele C-H \cdots Br-Cu-Kontakte auf. Je nachdem bis zu welchem Abstand $d(\text{H}\cdots\text{Br})$ die Kontakte als Bindungen aufgefasst werden, variiert hier der Vernetzungsgrad der Molekülonen. Die Einbeziehung des kürzesten C-H \cdots Br-Cu-Kontaktes von 2.800(1) Å führt bereits zur Ausbildung eines Stranges parallel [0 1 0], s. **Abb. 3.1.3.3.a**. Der nächste Kontakt mit einer Länge von 2.815(2) Å führt zur Verknüpfung von jeweils zwei benachbarten Strängen zu Doppelsträngen, s. **Abb. 3.1.3.3.b**. Die Kontakte mit Abstand $d(\text{H}\cdots\text{Br})$ von 2.972(3) Å führen zur Vernetzung der Doppelstränge zu einer 2D-Schichtstruktur. Der längste Kontakt, der mit 3.033(3) Å noch unterhalb der Summe der van der Waals Radien von Wasserstoff und Brom liegt,^[57] verursacht eine Vernetzung zum 3D-Gerüst.

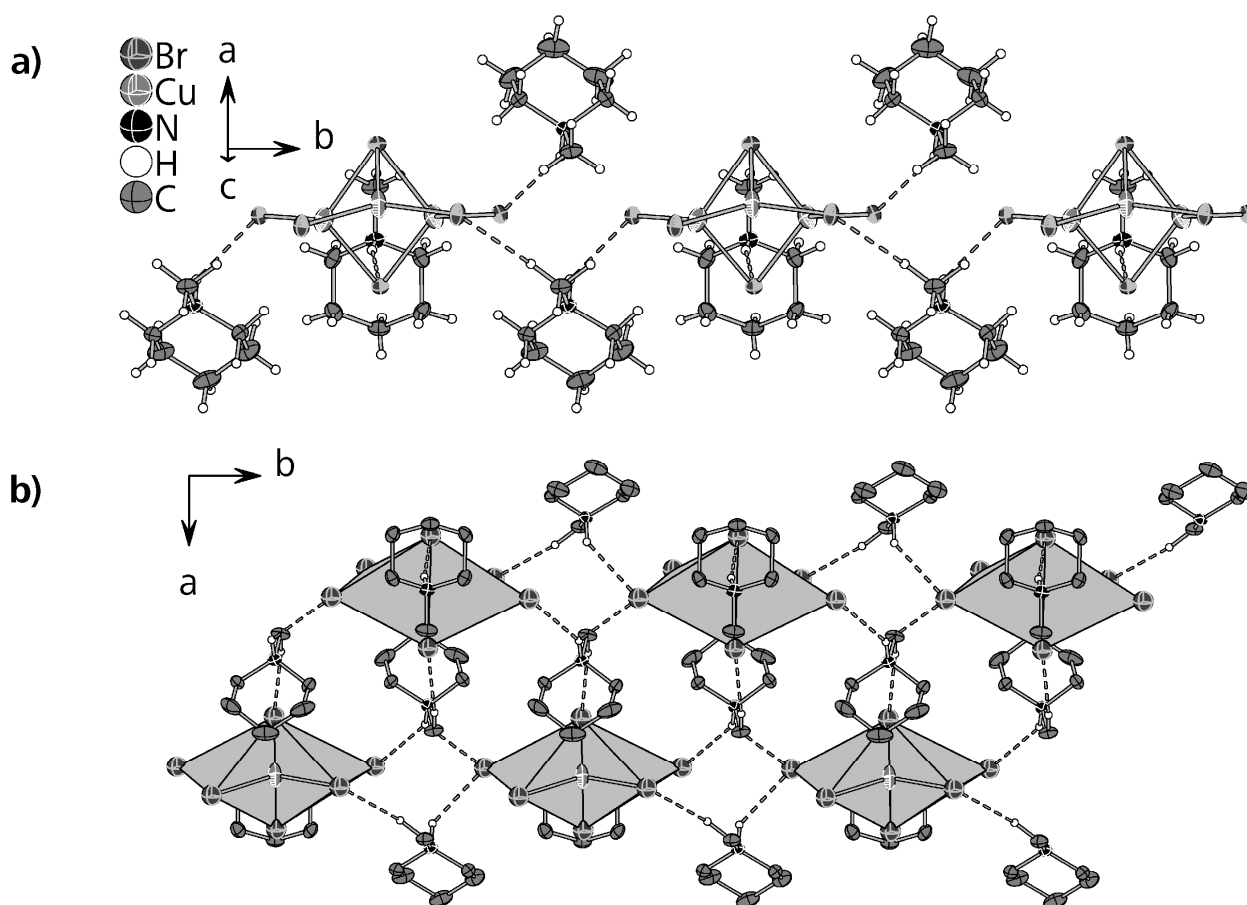


Abb. 3.1.3.3. Durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildete Kettenstrukturen in **5**.

Obwohl die Kationen in **4** und **5** durch Wasserstoffbrückenbindungen deutlich unterschiedliche Verknüpfungsmuster ausbilden, sind die IR-Spektren der beiden Verbindungen nahezu identisch. Es treten lediglich leichte Verschiebungen der relativen Intensitäten auf, s. **Abb. 3.1.3.4**. Dies ist verwunderlich, da zusätzlich zum Unterschied in den Verknüpfungsmustern auch noch unterschiedlich elektronegative Akzeptoren in Form von Iodoliganden bei **4** und von Bromoliganden bei **5** vorliegen.

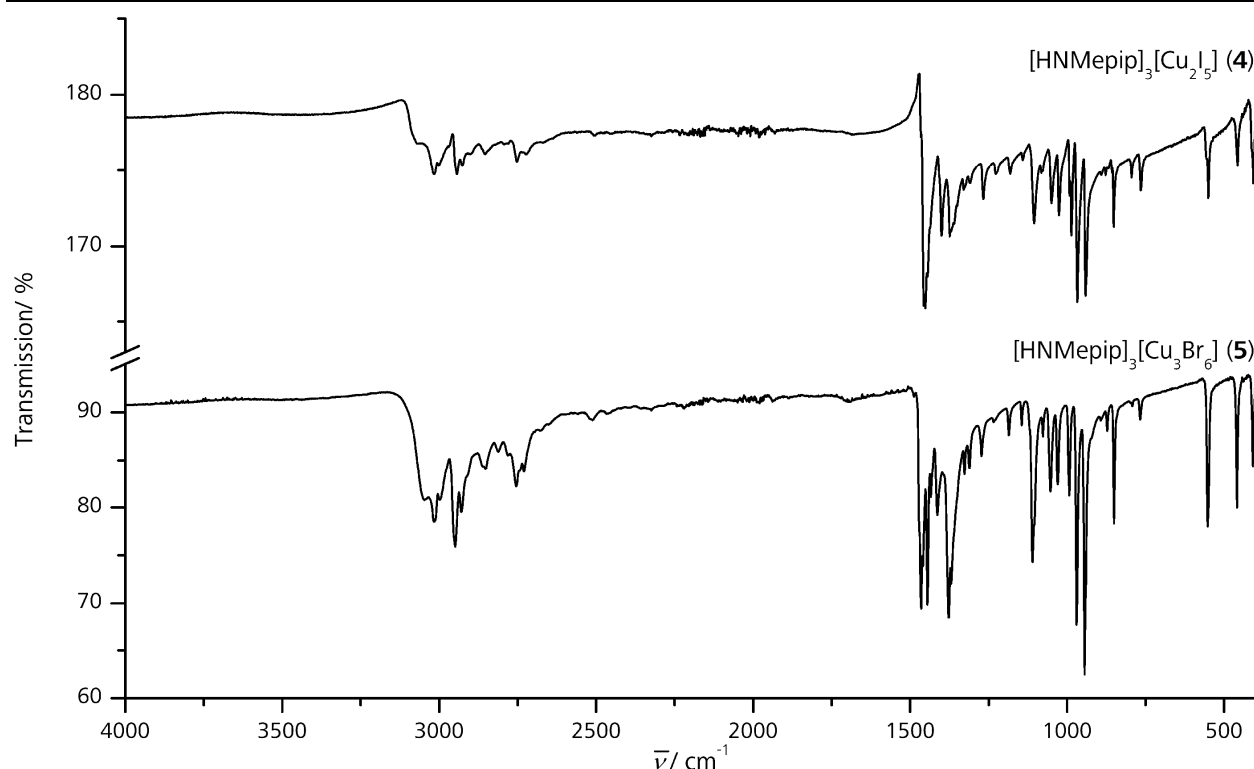


Abb. 3.1.3.4. Vergleich der IR-Spektren von **4** und **5**.

5 zeigt deutlich sichtbare Lumineszenz bei Anregung mit UV-Licht. Bei 300 K wird eine starke orange Emission mit dem Emissionsmaximum bei 640 nm und einer Halbwertsbreite der Emissionsbande von 180 nm beobachtet. Bei 77 K erscheint die Emission rot-orange mit dem Emissionsmaximum bei 685 nm mit einer Halbwertsbreite der Emissionsbande von 115 nm, s. **Abb. 3.1.3.5**. Die Halbwertsbreiten der Emissionsbanden von **5** zählen damit zu den größten, die im Rahmen dieser Arbeit beobachtet wurden. Das Abkühlen auf Flüssigstickstofftemperatur führt zu einer Verschmälerung der Emissionsbande, die auch bei **4** beobachtet werden konnte, wobei bei **5** eine deutliche Rotverschiebung des Emissionsmaximums beim Abkühlen erfolgt während dieses bei **4** zu einer Blauverschiebung führt. Die Quantenausbeute ist mit 73% die höchste, die im Rahmen dieser Arbeit beobachtet wurde. Die an HOMO und LUMO beteiligten Orbitale bei **5** entsprechen denen von **4**.

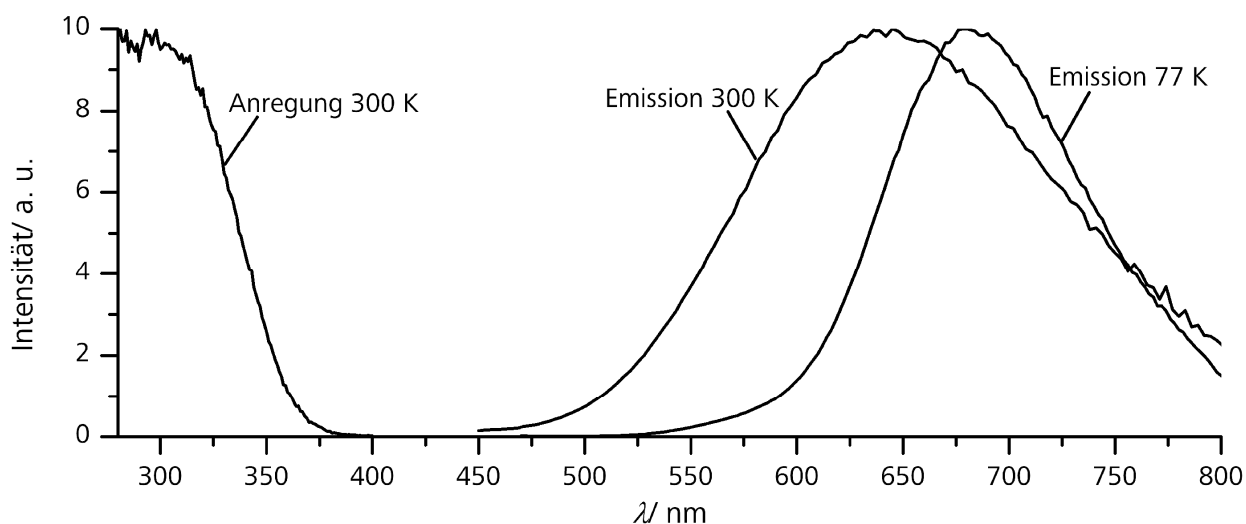


Abb. 3.1.3.5. Anregungs- und Emissionsspektren von **5**.

Die Abklingzeit der Emission von **5** zeigt ebenfalls eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Bei Raumtemperatur beträgt sie 20 μs . Beim Abkühlen auf 77K verlängert sich die Abklingzeit auf 40 μs . Zusätzlich tritt bei der tiefen Temperatur zu Beginn der Abklingkurve ein deutlich schnellerer Intensitätsabfall auf, s. **Abb. 3.1.3.6**.

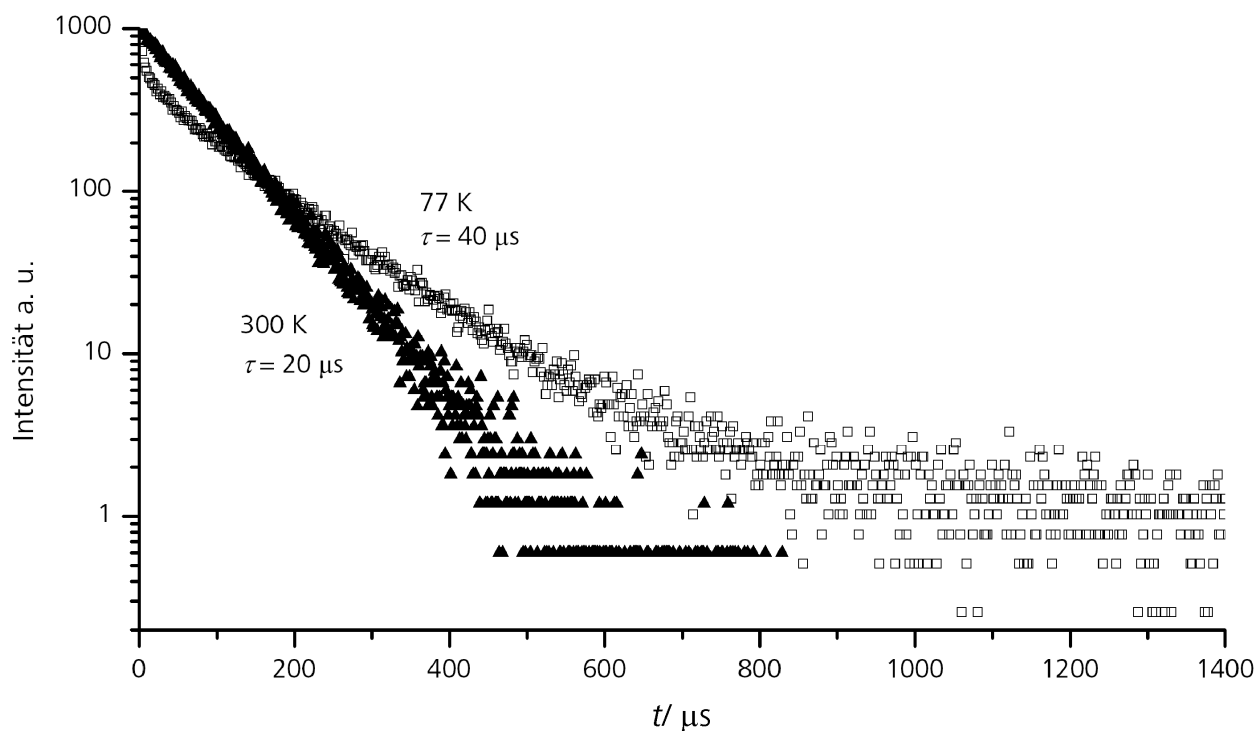


Abb. 3.1.3.6. Abklingkurven von **5** bei 300 K und 77 K.

3. 1. 4. $[\text{Cu}_x\text{I}_x(\text{Tmeda})_2]$ ($x = 2, 4$)

Bei diesen Verbindungen handelt es sich nicht um Iodocuprat(I)e sondern um neutrale Bis(Tetramethylethyldiamin-di- μ -Iodo-di-Kupfer(I)- bzw Bis(Tetramethylethyldiamin)-tetrakis- μ_3 -Iodo-tetra-Kupfer(I)-Cluster. $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{Tmeda})_2]$ (**6**) wurde in einer Solvothermalsynthese in Acetonitril aus Kupfer(I)iodid mit einem Überschuss an Tmeda bei 180 °C synthetisiert. Bereits nach 4 h Reaktionszeit konnte quantitative Umsetzung des Kupfer(I)iodids beobachtet werden, während bei Reaktionszeiten von über 10 h metallisches Kupfer, als Folge der reduzierenden Wirkung des unprotonierten Amins bei hohen Temperaturen, als Nebenprodukt beobachtet wurde. $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{Tmeda})_2]$ (**7**) wurde in einer Hydrothermalsynthese in Wasser bei 170 °C und einer Reaktionszeit von 6-18 h aus Kupfer(I)iodid, Tmedahydroiodid^[111] und Kaliumiodid als Additiv, um die Löslichkeit von CuI zu erhöhen, hergestellt. **6** wurde in Form farbloser Plättchen erhalten, während **7** farblose stäbchenförmige Kristalle bildete. **6** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Zellkonstanten $a = 12.394(1)$ Å, $b = 12.135(1)$ Å, $c = 15.385(2)$ Å, $\beta = 109.163(8)^\circ$, $V = 2185.6(6)$ Å³ und $Z = 4$. **7** kristallisiert dagegen tetragonal in der Raumgruppe $P4_2/n$ (Nr. 86) mit den Zellkonstanten $a = 11.543(1)$ Å, $c = 9.240(2)$ Å, $V = 1231.0(4)$ Å³ und $Z = 2$. Weitere Struktur- und Verfeinerungsdaten finden sich in **Tabelle 3.1.4.1**.

Der Komplex in **6** besteht aus eine Cu_2I_2 -Raute, die an der I-I-Linie eine leichte Abwinkelung mit einem Cu-I-I-Cu-Diederwinkel von 158° aufweist. Jedes Kupferatom wird weiterhin durch beide Stickstoffatome von jeweils einem Tmedaliganden koordiniert, wodurch zwei über die Iodatome kantenverknüpfte CuI_2N_2 -Tetraeder vorliegen. Dadurch, dass jeder Ligand nur an ein Kupferatom bindet, liegen die neutralen Komplexe isoliert voneinander vor, s. **Abb. 3.1.4.1**. Eine Verbrückung erfolgt lediglich, wie in den meisten Fällen, über Wasserstoffbrückenbindungen, wie an späterer Stelle noch beschrieben wird.

Der Kupfer(I)iodid-Cluster in **7** besteht aus einem $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$ -Heterocuban, das auch als sich gegenseitig durchdringende Cu_4 - und I_4 -Tetraeder beschrieben werden kann. Die Tmedamoleküle koordinieren terminal mit den Stickstoffatomen an die Kupferatome benachbarter Cluster und verursachen so eine Vernetzung zum 3D-Gerüst, s. **Abb. 3.1.4.1**. Die vorliegenden CuI_3N -Tetraeder sind, wie bei **6**, über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft. Die Bindungslängen der Koordinationssphären der Kupferatome beider Cluster sind in **Tabelle 3.1.4.2** wiedergegeben.

3. 1. Monomere und Insel-Halogenocuprate(I)

Tabelle 3.1.4.1. Struktur- und Verfeinerungsdaten von **6** und **7**.

Verbindung	[N ₂ C ₆ H ₁₆] ₂ [Cu ₂ I ₂] (6)	[N ₂ C ₆ H ₁₆] ₂ [Cu ₄ I ₄] (7)
Formelmass <i>M</i> / g mol ⁻¹	613.29	994.16
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)	<i>P</i> 4 ₂ / <i>n</i> (Nr. 86)
<i>a</i> / Å	12.2311(2)	11.543(1)
<i>b</i> / Å	12.0583(1)	
<i>c</i> / Å	15.0987(2)	9.236(2)
β / °	108.828(1)	
<i>V</i> / Å ³ , <i>Z</i>	2107.70(4), 4	1230.3(3), 2
Diffraktometer, <i>T</i>	Agilent Supernova, 123 K	STOE IPDS I, 293 K
Strahlung, λ / Å	Mo-K α , 0.71073	Mo-K α , 0.71073
Dichte ρ_{calc} / g cm ⁻³	1.933	2.683
Absorptionskoeffizient μ (Mo-K α)/ mm ⁻¹	4.945	8.431
gemessene Reflexe	33654	7837
unabhängige Reflexe [<i>R</i> _{int}]	4297 [0.0235]	814 [0.0337]
Data/restraints/Parameter	4297 / 0 / 181	814 / 0 / 79
<i>R</i> -Werte (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0180, <i>wR</i> ₂ = 0.0429	<i>R</i> ₁ = 0.0201, <i>wR</i> ₂ = 0.0533
<i>R</i> -Werte (Alle Reflexe)	<i>R</i> ₁ = 0.0205, <i>wR</i> ₂ = 0.0441	<i>R</i> ₁ = 0.0245, <i>wR</i> ₂ = 0.0544
GooF	1.041	1.039
$\Delta\rho_{\text{min}}$, $\Delta\rho_{\text{max}}$	-0.501; 1.012	-0.377, 0.714
Wichtungsparemeter	a = 0.0187, b = 2.5378	a = 0.0394, b = 0

Tabelle 3.1.4.2. Bindungslängen in **6** und **7**.

6			7		
Cu-Atom	Ligandatom	Länge/ Å	Cu-Atom	Ligandatom	Länge/ Å
Cu1	I1	2.604(1)=	Cu	I	2.6790(8)
	I2	2.608(1)	Cu#1	I	2.6896(9)
	N11	2.153(2)	Cu#2	I	2.7072(8)
	N12	2.192(2)	Cu	N	2.136(4)
Cu2	I1	2.607(1)			
	I2	2.602(1)			
	N21	2.160(2)			
	N22	2.170(2)			
Cu-Atom	Cu-Atom	<i>d</i> / Å	Cu-Atom	Cu-Atom	<i>d</i> / Å
Cu1	Cu2	2.551(1)	Cu#1	Cu	2.879(1)
			Cu#2	Cu	2.692(1)

Da es sich bei den Tmedamolekülen um zweizählige Liganden handelt, verbrückt jedes dieser Moleküle in **7** zwei benachbarte Cluster. Auf diese Weise wird eine dreidimensionale

Vernetzung bewirkt, da jeder Cluster über die N-Atome der Liganden mit jeweils vier weiteren Clustern verknüpft wird, s. **Abb. 3.1.4.1**. Dadurch entstehen zwei voneinander unabhängige, dreidimensionale Netzwerke aus, mit Tmedamolekülen vernetzten, Cu_4I_4 -Clustern, die sich vollständig durchdringen. Das Kupferatom in **7** liegt deutlich über der Ebene der drei Iodoliganden. Die Summe der I-Cu-I-Winkel liegt bei 333° . Bei **6** liegen, wie bereits angesprochen, isolierte Cluster vor, da die einzelnen Tmedamoleküle mit beiden Stickstoffatomen an das gleiche Kupferatom koordinieren, wodurch ein fünfgliedriger Ring gebildet wird. Der Abstand $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ von $2.551(1) \text{ \AA}$ in **6** ist minimal kürzer als der entsprechende Abstand in metallischem Kupfer.^[195] Die Komplexe sind in Kolonnen angeordnet, die parallel $[0\ 1\ 0]$ verlaufen, s. **Abb. 3.1.4.1**.

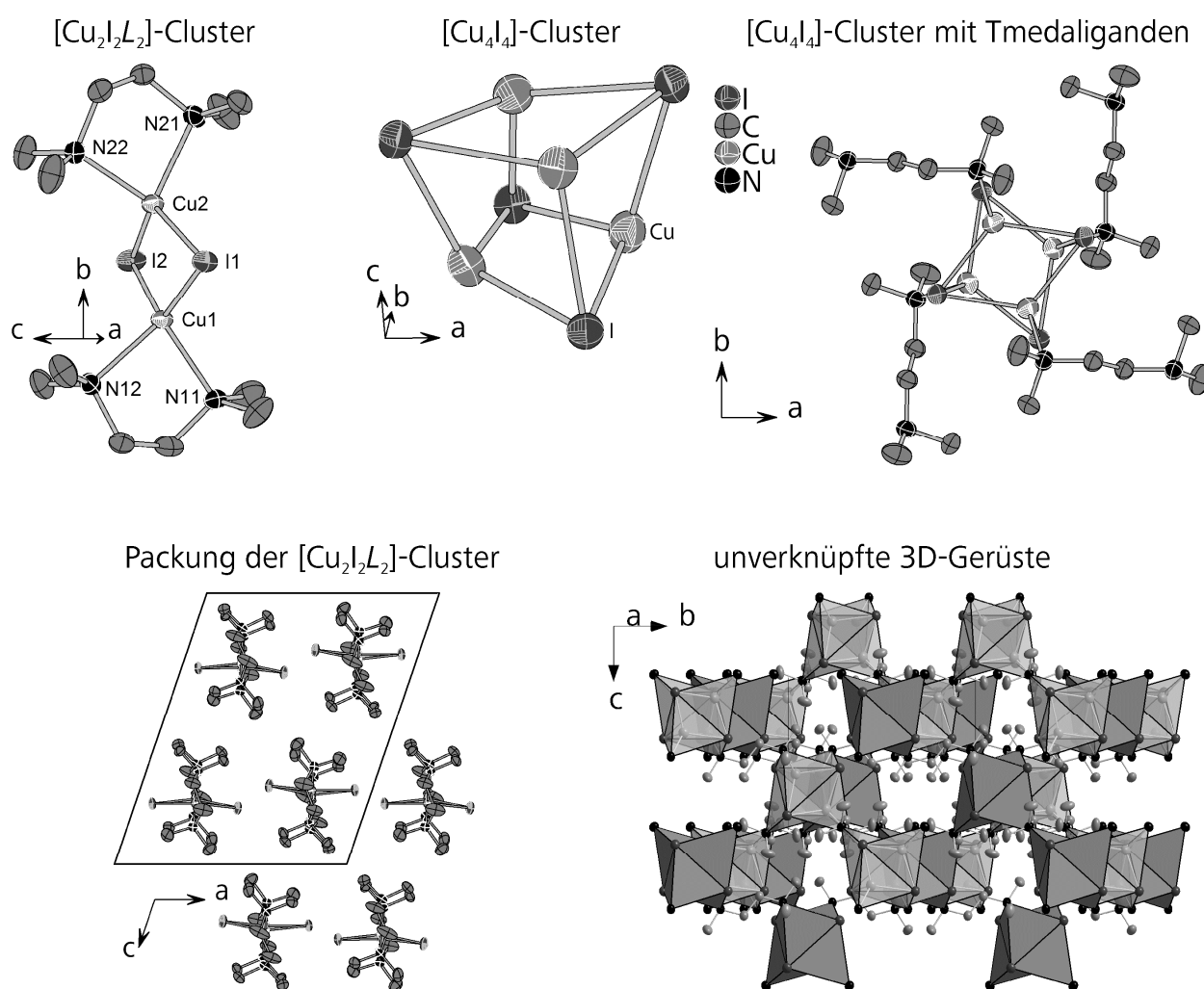


Abb. 3.1.4.1. $[\text{Cu}_2\text{I}_2]$ - und $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$ -Cluster mit Liganden, Packung der $[\text{Cu}_2\text{I}_2\text{L}_2]$ -Komplexe und Ausschnitt aus der Struktur zweier sich vollständig durchdringender Gerüste (grau-deckend und hellgrau-transparent).

Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.

Durch die Abwinklung der Cu_2I_2 -Raute in **6** nähern sich die Methylgruppen der Liganden oberhalb der Abwinklung aneinander an. Aus sterischen Gründen sind daher die Abstände

3. 1. Monomere und Insel-Halogenocuprate(I)

$d(\text{Cu-N})$ oberhalb der Abwinklung länger als unterhalb.

Der, mit Liganden koordinativ abgesättigte, Cu_2I_2 -Cluster konnte bereits mit einer Vielzahl unterschiedlicher Liganden hergestellt werden. Es existieren sowohl Beispiele für planare, als auch für gewinkelte Cu_2I_2 -Rauten, wie sie auch in **6** beobachtet wurden.^[71,88,197-208] In mehreren Fällen liegen die Abstände $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ im gleichen Bereich oder sogar knapp unter dem entsprechenden Abstand in metallischem Kupfer.^[195,204-208] Viele der bekannten Verbindungen zeigen deutliche Lumineszenz mit Quantenausbeuten von unter 10% bis hin zu 96% bei Raumtemperatur, wobei die Emissionsmaxima, abhängig von der Art der Liganden, im Bereich von 481 bis 713nm liegen.^[71,88,201,203,205]

Der $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$ -Cluster (L = organischer, meist aromatischer Aminligand) wurde in der Literatur bereits vielfach im Zusammenhang mit der Untersuchung photophysikalischer Eigenschaften beschrieben, wobei der Großteil der Untersuchungen durch P. C. Ford vorangetrieben wurde.^[72,74-86] Auch wurden in großem Umfang quantenchemische Rechnungen zur Bestimmung der, an emittierenden Zuständen beteiligten, Orbitale der Cluster durchgeführt. Die Durchführung derartiger Rechnungen wird durch die Tatsache erleichtert, dass es sich um einen isolierten Cluster ohne höheren Vernetzungsgrad handelt, wodurch die Anzahl der Parameter überschaubar bleibt. Die bisherigen Rechnungen schließen, dass am HOMO des Clusters überwiegend Cu-3d-Orbitale und Iod-5p-Orbitale beteiligt sind. Das LUMO wird durch die Cu-4s-Orbitale und durch π^* -Orbitale aromatischer Liganden, sofern letztere vorhanden sind, gebildet.^[72,74-86] Es wurden auch bereits weitere Verbindungen mit dem Cu_4I_4 -Cluster beschrieben, bei denen die Liganden eine ein-, zwei- oder sogar dreidimensionale Vernetzung verursachen indem sie als Spacer zwei benachbarte $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$ -SBUs (Secondary Building Unit) miteinander verbrücken. In diesen Verbindungen erfolgt die Verbrückung durch mehrzählige Aminliganden^[209-211], Thiakronenether^[212] oder andere schwefelhaltige Liganden^[213], wobei noch zusätzlich Solvensmoleküle in die Struktur dieser Frameworks eingebaut sind. In den bisher bekannten Verbindungen ohne weitere Vernetzung^[72,74-86,214-216], kann der $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{L}_4]$ -Cluster als isoliert betrachtet werden. In den Verbindungen mit Vernetzung durch Liganden erfolgt ebenfalls keine elektronische Verbrückung, da die Amin- und Thioetherliganden keine delokalisierten π -Orbitale aufweisen.^[209-213]

In **6** finden sich keine Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Tmedamolekülen und der Cu_2I_2 -Raute, die kürzer sind als die Summe der van der Waals Radien von Iod- und Wasserstoffatom.^[57] Die beiden kürzesten derartigen Bindungen mit einer Länge von 3.288(1) und 3.308(1) Å führen zur Ausbildung einer Schichtstruktur senkrecht zu [0 0 1], s.

Abb. 3.1.4.2. Erst ab einer Länge von 3.446(1) Å führen die C-H...I-Cu-Wasserstoffbrücken zu einer Vernetzung der Schichten zur Gerüststruktur.

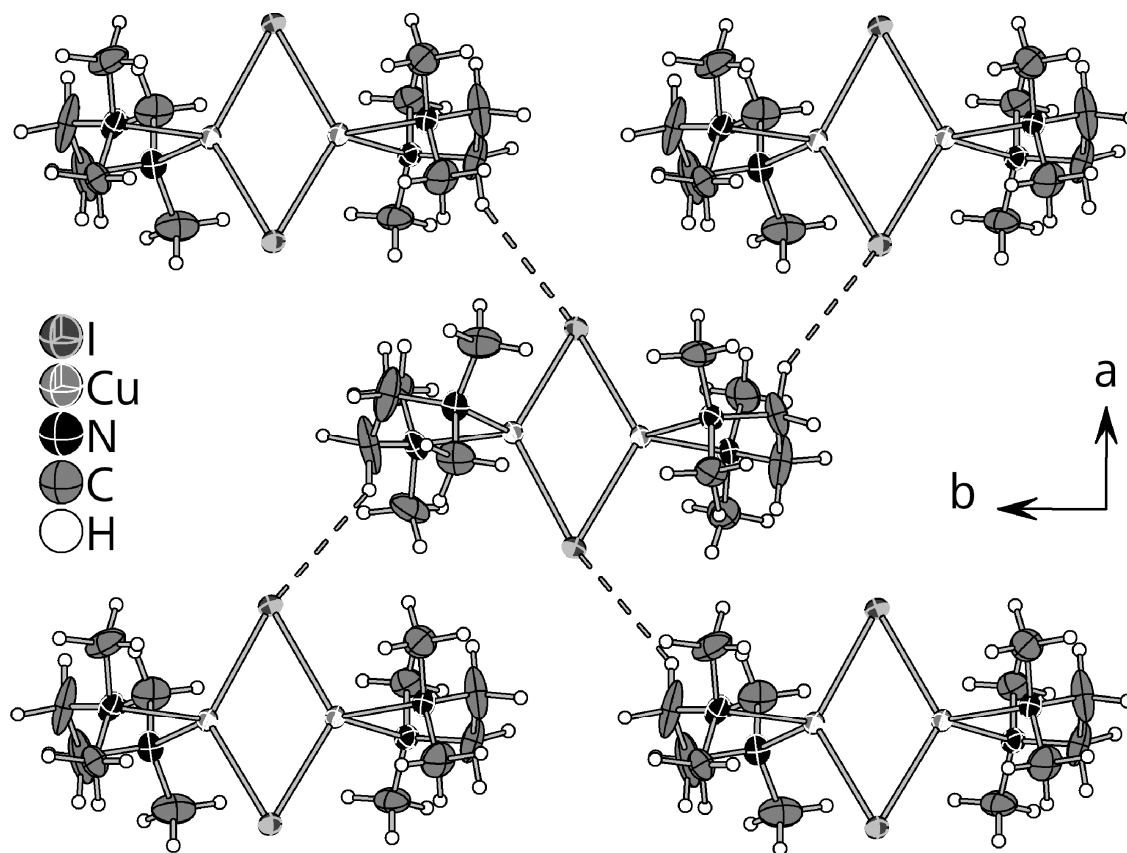


Abb. 3.1.4.2. Vernetzung der Komplexe über Wasserstoffbrückenbindungen zur Schichtstruktur in **6**.

In **7** treten auch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Tmedamolekülen und dem Heterocuban auf. Da die Cluster bereits über die organischen Liganden zum 3D-Gerüst vernetzt werden, haben diese Bindungen verständlicherweise keinen Einfluss auf die Vernetzung. Die einzige C-H...I-Cu-Wasserstoffbrückenbindung in **7**, die kürzer ist als die Summe der van der Waals Radien von Wasserstoff- und Iodatom hat eine Länge von 3.047(1) Å. Erst ab einer Länge von 3.464(1) Å, was deutlich länger ist als die Summe der van der Waals Radien von Wasserstoff- und Iodatom,^[57] werden die sich durchdringenden 3D Gerüste miteinander vernetzt.

Die IR-Spektren von **6** und **7** unterscheiden sich signifikant, da bei den beiden Verbindungen die Tmedamoleküle in deutlich unterschiedlichen Konformationen vorliegen, s. **Abb. 3.1.4.3**. Die beiden C-N-Bindungen an der Ethylengruppe nehmen bei **6** eine verdeckte Position bei Betrachtung entlang der C-C-Bindung ein, während bei **7** ein N-C-C-N-Diederwinkel von 180° vorliegt.

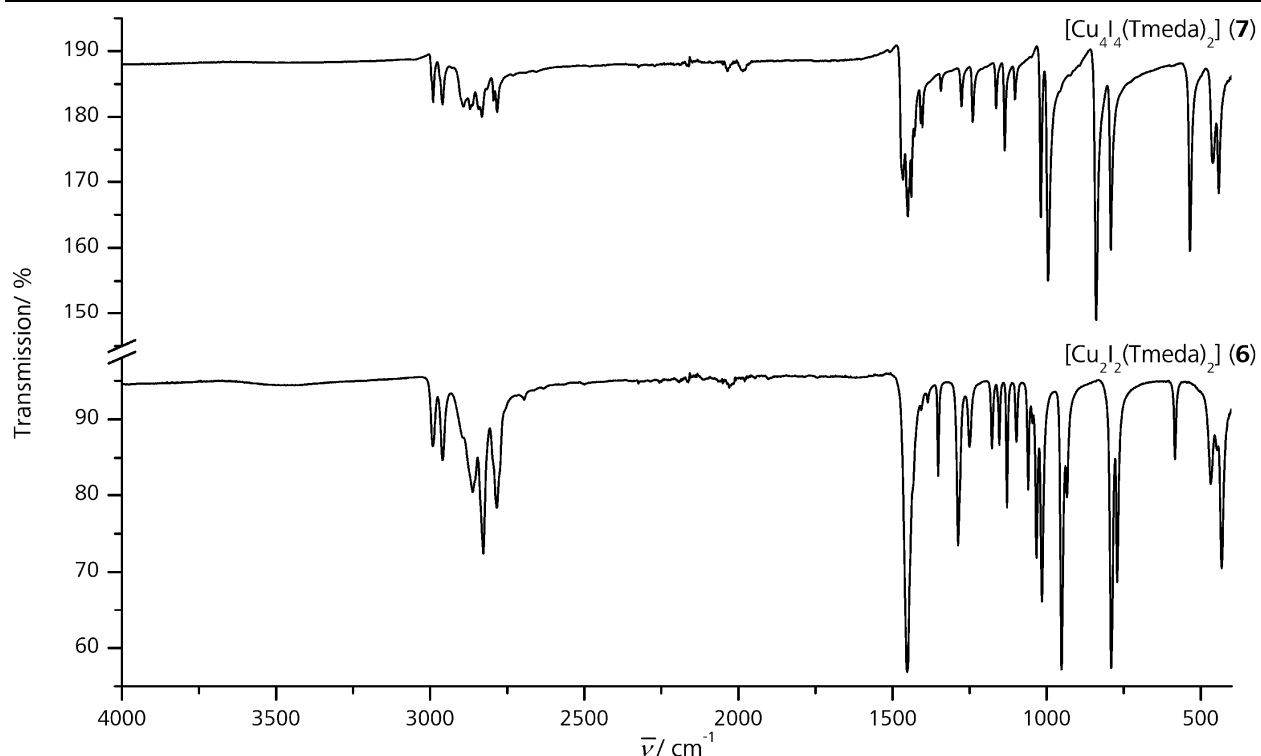


Abb. 3.1.4.3. Vergleich der IR-Spektren von **6** und **7**.

Die beiden Verbindungen **6** und **7** zeigen jeweils sehr intensive Lumineszenz. **6** weist eine gelbe Emission mit dem Emissionsmaximum bei 575 nm und einer Halbwertsbreite von 130 nm bei Raumtemperatur. Beim Abkühlen auf 77 K erfolgt eine Rotverschiebung des Emissionsmaximums um 20 nm, sowie eine Verringerung der Halbwertsbreite auf 80 nm.

Analog zu den bereits bekannten Cu_4I_4 -Verbindungen zeigt auch **7** eine starke grüne Lumineszenz mit einer maximalen Emission bei 540 nm und einer Halbwertsbreite von 110 nm bei 300 K. Beim Abkühlen auf 77 K beobachtet man eine Rotverschiebung des Emissionsmaximums um 20 nm sowie eine Verringerung der Halbwertsbreite auf 65 nm, s.

Abb. 3.1.4.4. Die Quantenausbeuten der beiden Verbindungen sind mit 59% im Fall von **6** und mit 69% im Fall von **7** die höchsten im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Werte. Die Werte wurden bei 300 K mit Anregungslicht mit einer Wellenlänge von 305 nm gemessen.

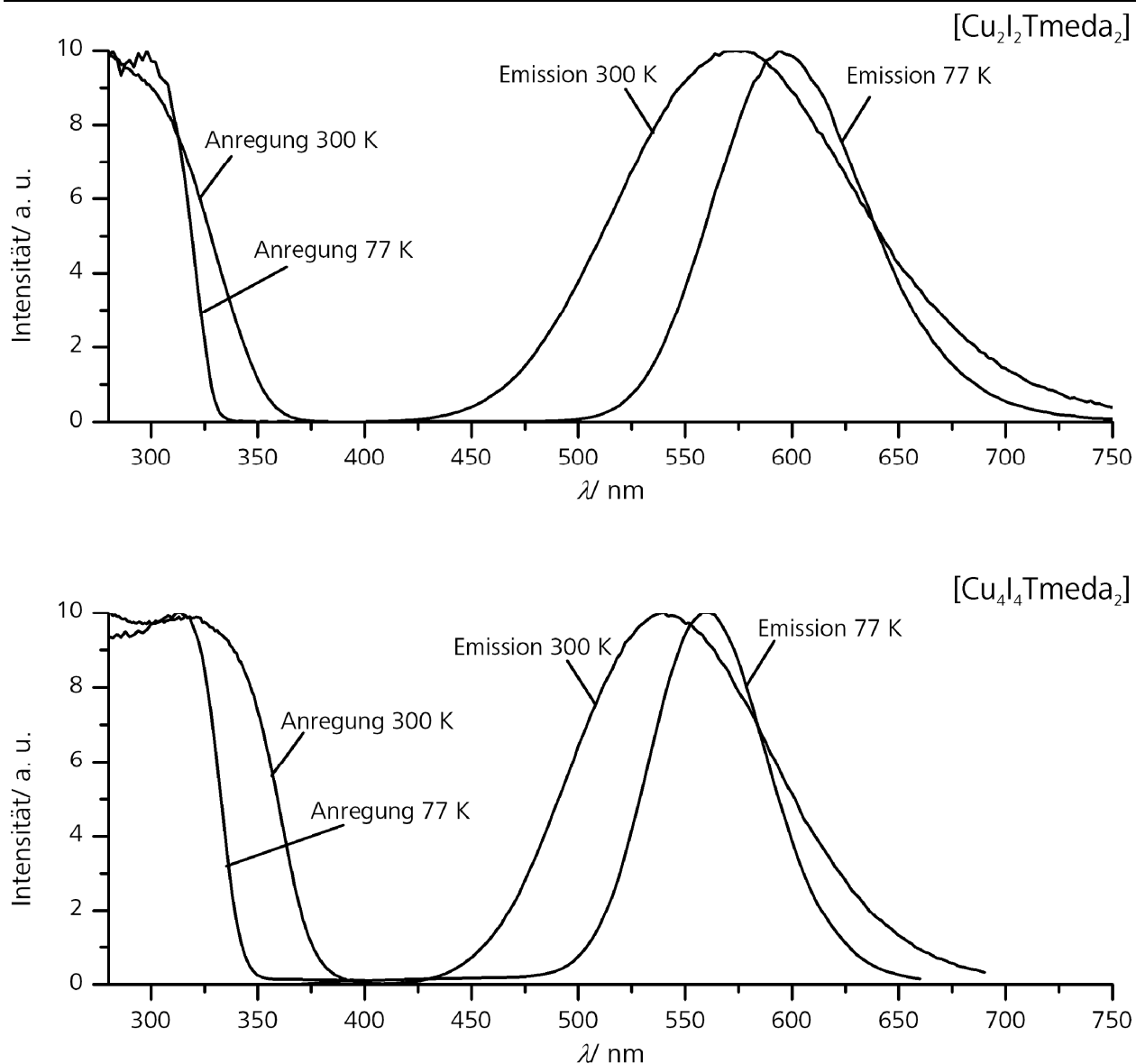


Abb. 3.1.4.4. Anregungs- und Emissionsspektren von **6** und **7**.

6 und **7** weisen ein Temperaturabhängiges Abklingverhalten auf. **6** zeigt bei Raumtemperatur eine Abklingzeit von 24 μs , die sich beim Abkühlen auf 77 K auf 80 μs verlängert. **7** weist mit 3.6 μs bei 300 K und 7.4 μs bei 77 K deutlicher kürzere Abklingzeiten aus. Bei **6** ist deutlich sichtbar, dass am Beginn der Kurve ein signifikant schnelleres Abklingen erfolgt, s.

Abb. 3.1.4.5.

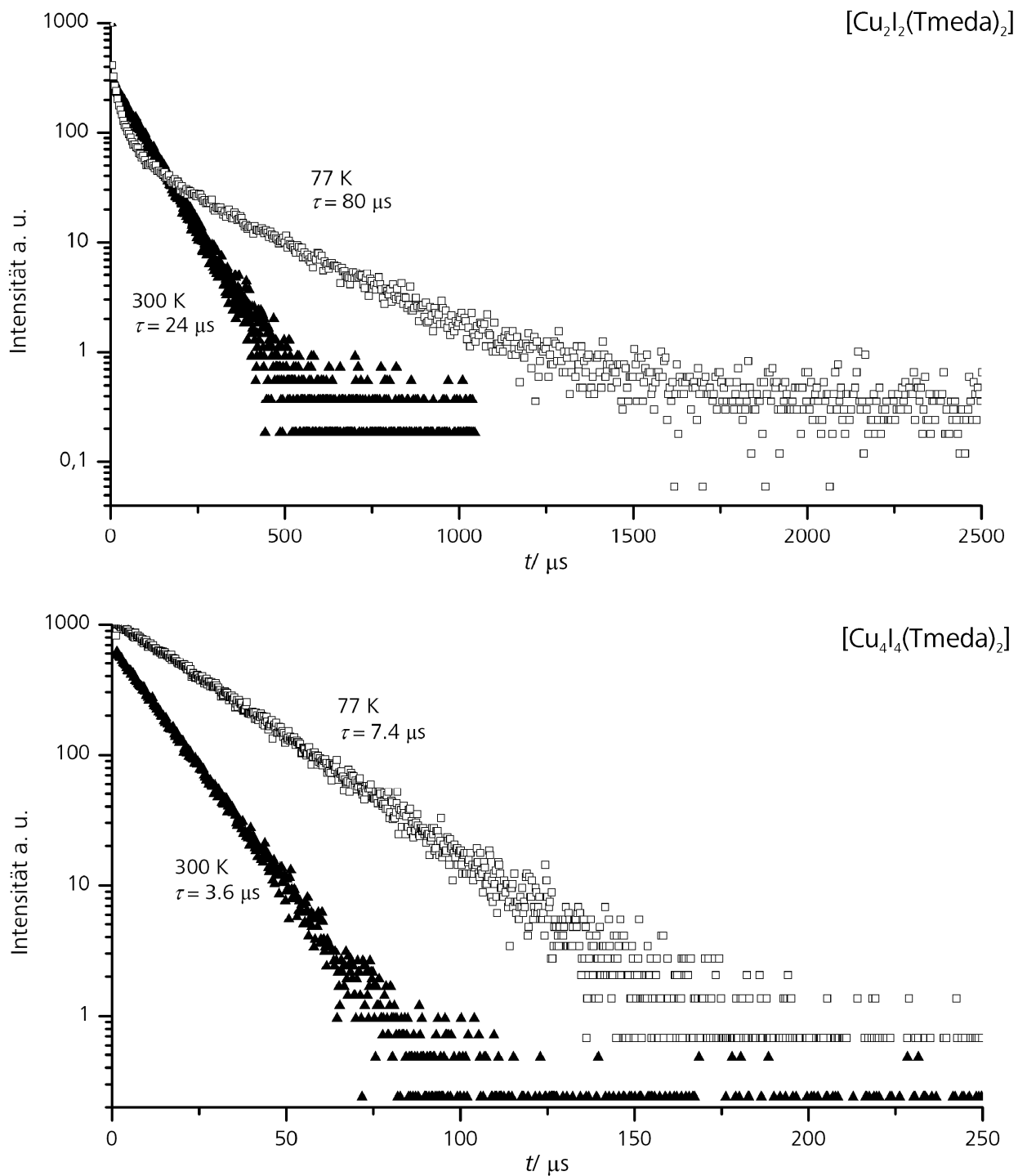


Abb. 3.1.4.5. Abklingkurven von **6** und **7** bei 300 K und 77 K.

3. 1. 5. [DabcoEt₂]₂[Cu₄Br₈]

Das Diethyldabco-tetra- μ_3 -bromo-tetrabromo-tetracuprat(I) [DabcoEt₂]₂[Cu₄Br₈] (**8**) wurde in einer Hydrothermalsynthese in Acetonitril aus Kupfer(I)bromid und Dabcodihydrobromid^[149] bei einer Temperatur von 150 °C in 5 Tagen unter Verwendung von 2.5 Äquivalenten Ethanol (bezogen auf DabcoH₂Br₂) als Ethylierungsreagenz hergestellt. Das Produkt bildete sich in Form einzelner, sehr langer, farbloser Kristallnadeln. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es nicht eine phasenreine Probe von **8** zu synthetisieren, da sich die Verbindung bei langer Reaktionszeit vollständig in ein anderes Produkt umwandelte, wie in **Kapitel 3.1.7.** noch genauer beschrieben wird. Häufig waren an den langen Kristallnadeln nach der Synthese Kristalle mit abweichender Morphologie aufgewachsen, was die Schwierigkeit verdeutlicht eine phasenreine Probe von **8** zu isolieren, s. **Abb. 3.1.5.1.** Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Zellkonstanten (aus Einkristalldaten bei 123 K) $a = 14.7621(1) \text{ \AA}$, $b = 14.4505(1) \text{ \AA}$, $c = 16.0319(2) \text{ \AA}$, $\beta = 96.242(1)^\circ$, $V = 3399.65(5) \text{ \AA}^3$ und $Z = 4$. Weitere Struktur- und Verfeinerungsdaten sind in **Tabelle 3.1.5.1** wiedergegeben.

Tabelle 3.1.5.1. Struktur- und Verfeinerungsdaten von **8**

Verbindung	[N ₂ C ₁₀ H ₂₂] ₂ [Cu ₄ Br ₈]
Formelmass M/gmol^{-1}	970.63
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
$a/\text{\AA}$	14.7621(1)
$b/\text{\AA}$	14.4505(1)
$c/\text{\AA}$	16.0319(2)
$\beta/^\circ$	96.242(1)
$V/\text{\AA}^3$, Z	3399.65(5), 4
Diffraktometer, T	Agilent Supernova, 123 K
Strahlung, $\lambda/\text{\AA}$	Cu-K α , 1.5418
Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{gcm}^{-3}$	2.411
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Cu-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	11.890
gemessene Reflexe	47926
unabhängige Reflexe [R_{int}]	7092 [0.0682]
Data/restraints/Parameter	7092 / 0 / 365
R -Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0377$, $wR_2 = 0.1023$
R -Werte (Alle Reflexe)	$R_1 = 0.0385$, $wR_2 = 0.1031$
GooF	1.056
$\Delta\rho_{\text{min}}$, $\Delta\rho_{\text{max}}$	-1.524, 1.294
Wichtungsparameter	$a = 0.0580$, $b = 14.1193$

3. 1. Monomere und Insel-Halogenocuprate(I)

Die Verbindung **8** enthält einen einzigartigen Bromocuprat(I)-Cluster mit der Summenformel $[\text{Cu}_4\text{Br}_8]^{4-}$. Er besteht aus einem $[\text{Cu}_4\text{Br}_4]$ -Heterocuban analog dem Cu_4I_4 -Heterocuban in **7**, wobei die vier Kupferatome jedoch nicht durch Alkylaminliganden koordiniert werden. Stattdessen sind vier weitere Bromoliganden terminal an die Kupferatome gebunden. Der Cluster kann daher als vier kondensierte CuBr_4 -Tetraeder betrachtet werden, die über jeweils drei Kanten miteinander verknüpft sind, s. **Abb. 3.1.5.2**. Dadurch entsteht in der Mitte ein unbesetzter Br_4 -Tetraeder, der mit den CuBr_4 -Tetraedern flächenverknüpft ist. Dieser zentrale Tetraeder kann nicht durch ein Kupferatom besetzt werden, da die Abstände des Tetraederzentrums zu den benachbarten Kupferatomen mit 1.765(1) bis 1.909(1) Å viel zu kurz sind um eine simultane Besetzung zu ermöglichen.

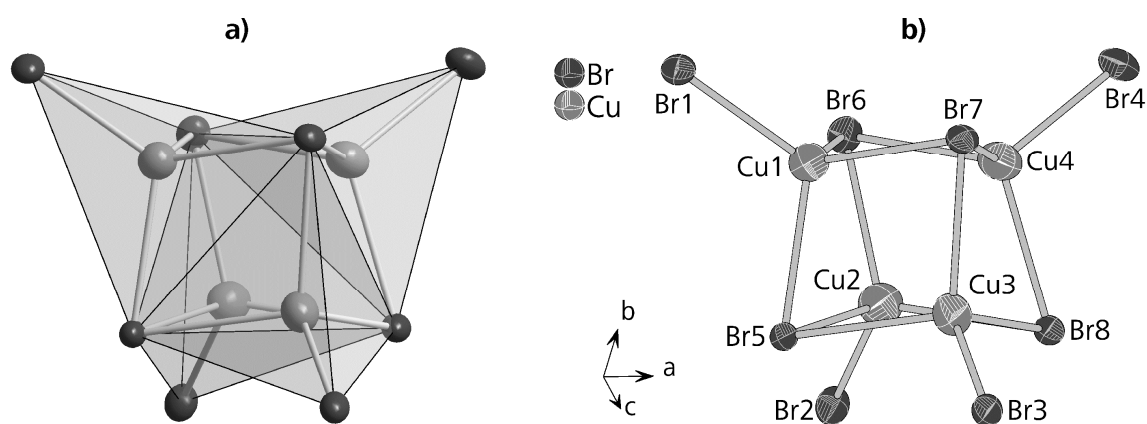


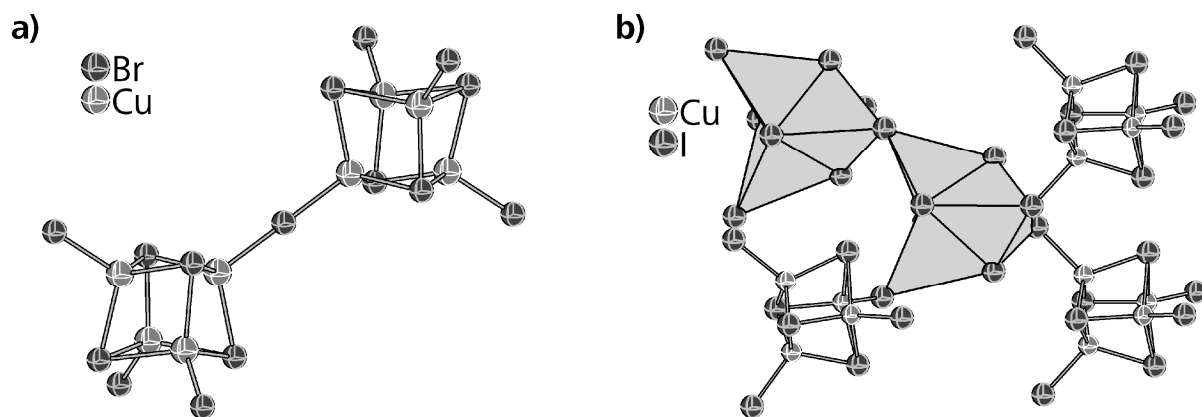
Abb. 3.1.5.1. $[\text{Cu}_4\text{Br}_8]^{4-}$ -Cluster in **8** in (a)) Polyederdarstellung und (b)) mit Atombezeichnungen.

8 weist unterschiedlich lange Cu-Br-Bindungen auf. Wie bereits bei **4** und **5** beschrieben, sind die Bindungen zu den terminalen Bromoliganden kürzer als die zu den verbrückenden. Die Kupferatome sind, im Bestreben die elektrostatische Abstoßung zu den Kupferatomen in den Nachbartetraedern zu minimieren, aus der Tetraedermitte in Richtung der terminalen Liganden verschoben, s. **Tabelle 3.1.5.2**.

Tabelle 3.1.5.2. Cu-Br-Bindungslängen und Abstände $d(\text{Cu-Cu})$

Cu-Atom	Br-Atom	$d/\text{\AA}$	Cu-Atom	Br-Atom	$d/\text{\AA}$
Cu1	Br1	2.380(1)	Cu3	Br3	2.414(1)
	μ_3 -Br5	2.530(1)		μ_3 -Br5	2.512(1)
	μ_3 -Br6	2.568(1)		μ_3 -Br7	2.556(1)
	μ_3 -Br7	2.525(1)		μ_3 -Br8	2.518(1)
Cu2	Br2	2.380(1)	Cu4	Br4	2.384(1)
	μ_3 -Br5	2.606(1)		μ_3 -Br6	2.559(1)
	μ_3 -Br6	2.542(1)		μ_3 -Br7	2.550(1)
	μ_3 -Br8	2.547(1)		μ_3 -Br8	2.529(1)
Cu-Atom	Cu-Atom	$d/\text{\AA}$	Cu-Atom	Cu-Atom	$d/\text{\AA}$
Cu1	Cu2	3.032(1)	Cu2	Cu3	2.986(1)
	Cu3	3.103(1)		Cu4	2.769(1)
	Cu4	3.019(1)		Cu4	3.105(1)

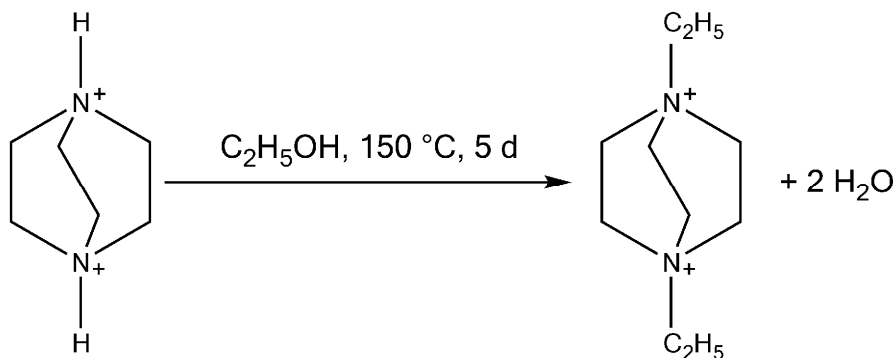
Es ist ein Bromocuprat bekannt, in dem zwei derartige $[\text{Cu}_4\text{Br}_8]^{4-}$ -Cluster über einen terminalen Bromoliganden zu einem Dimer kondensiert sind. Dieser $[\text{Cu}_8\text{Br}_{15}]^{6-}$ -Cluster wird als gemischt valente Verbindung in der Literatur beschrieben und bildet sich mit dem Methyltriphenylphosphoniumkation^[217], s. **Abb. 3.1.5.3.** Des Weiteren findet sich ein ähnlicher $[\text{Cu}_4\text{I}_8]^{4-}$ -Cluster als Fragment in einem 3D vernetzten Iodocuprat(I). In dieser Verbindung sind die Gruppen aus vier CuI_4 -Tetraedern, die über jeweils drei Kanten miteinander verknüpft sind, über alle terminalen Iodoliganden mit benachbarten Clustern eckenverknüpft, so dass eine 3D-Vernetzung zustande kommt^[39], s. **Abb. 3.1.5.3.** Ein anderes Isomer für den Cluster der Summenformel $[\text{Cu}_4\text{X}_8]^{4-}$ in Form eines Iodocuprates(I), bei dem ein Komplexanion aus zwei kantenverknüpften CuI_4 -Tetraedern an jedem Ende mit einer CuI_3 -Einheit kantenverknüpft ist.^[218,219] Ferner existiert ein $[\text{Cu}_4\text{I}_7]^{3-}$ -Cluster dessen Struktur dem von **8** abzüglich eines terminalen Halogenoliganden entspricht.^[220]

**Abb. 3.1.5.3.** (a) $[\text{Cu}_8\text{Br}_{15}]^{6-}$ -Cluster und (b) 3D-Gerüst aus eckenverknüpften $[\text{Cu}_4\text{I}_8]$ -Einheiten.

3. 1. Monomere und Insel-Halogenocuprate(I)

Beim Kation in **8** handelt es sich um ein zweifach N-ethyliertes Dabcomolekül. Die Ethylierung erfolgt in situ durch das im Reaktionsgemisch anwesende Ethanol, s.

Reaktionsschema 3.1.5.1.



Schema 3.1.5.1. Zweifache Ethylierung von Dabco durch Ethanol.

Die zweifache N-Ethylierung von Dabco durch Ethanol wurde bereits in der Literatur beschrieben. So existiert beispielsweise ein Diethyldabcosalz des I_3^- Triiodidanions.^[221] In **8** liegen zwei symmetrieunabhängige Kationen vor, von denen eines auf zwei Positionen im Verhältnis 68:32 fehlgeordnet ist, s. **Abb. 3.1.5.4**.

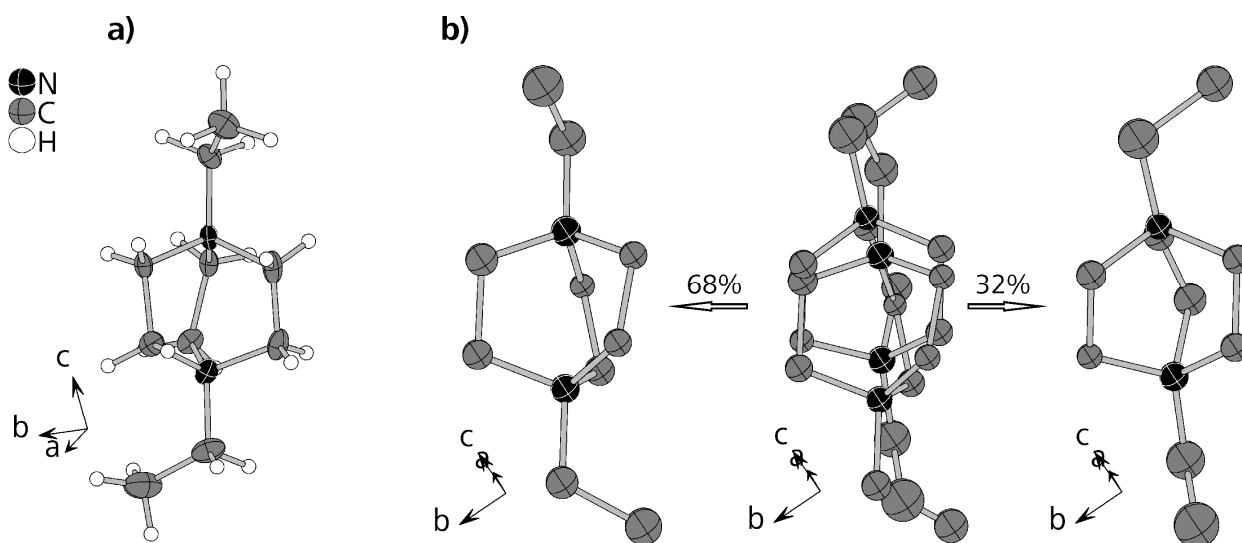


Abb. 3.1.5.4. Geordnetes (a)) und fehlgeordnetes (b)) Kation in **8**. Beim fehlgeordneten Kation wurden die H-Atome der Übersicht halber entfernt.

Die Diethyldabco kationen liegen in einer stark gestaffelten Konformation vor. Die N-C-C-N-Diederwinkel betragen 22 - 23° für das geordnete und 20 - 26° für das fehlgeordnete Kation. Dies ist die stärkste Staffellung, die im Rahmen dieser Arbeit an einem Dabcomolekül beobachtet wurde. Die Kationen liegen auf den flachen Außenseiten der kantenverknüpften CuBr_4 -Tetraeder wobei der Platz auf den Außenflächen der Tetraeder relativ genau dem Platzbedarf der Kationen entspricht. Die Kationen liegen hierbei in unterschiedlichen

Orientierungen vor. Das geordnete Kation liegt hierbei in einem Fall genau längs auf den Außenflächen mit der N-N-Achse nahezu parallel zur Verbindungslinie zwischen den beiden nächstgelegenen terminalen Bromoliganden, welche die Außenfläche aufspannen, s. **Abb. 3.1.5.5.a)**. Im anderen Fall liegt dieses Kation quer über der Außenfläche mit der N-N-Achse nahezu parallel zur Kante über die die beiden CuBr_4 -Tetraeder verknüpft sind, s. **Abb. 3.1.5.5.b)**. Das fehlgeordnete Kation liegt in einem Fall so, dass die N-N-Achse nahezu parallel zur nächsten Kantenverknüpfung ausgerichtet ist, s. **Abb. 3.1.5.5.c)**. Im anderen Fall steht die N-N-Achse beinahe diagonal zwischen der Richtung der nächstgelegenen Kantenverknüpfung und zwischen der Verbindungslinie zwischen den beiden nächstgelegenen terminalen Bromoliganden, s. **Abb. 3.1.5.5.d)**.

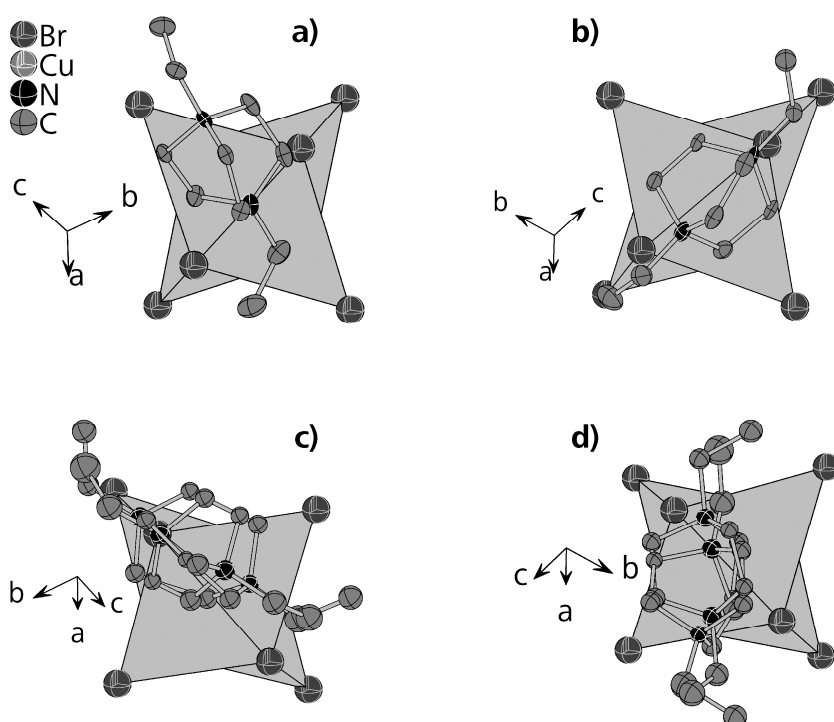


Abb. 3.1.5.5. Orientierung der Kationen relativ zum Anion in **8**. H-Atome sind nicht gezeigt.

Die Kationen in **8** sind durch die zweifache Ethylierung nicht imstande $\text{N-H}\cdots\text{Br-Cu}$ -Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Es kann jedoch eine große Menge an $\text{C-H}\cdots\text{Br-Cu}$ -Kontakten beobachtet werden. Diese sind im Vergleich zu anderen im Rahmen dieser Arbeit behandelten Verbindungen äußerst kurz. Die kürzesten Kontakte dieser Art treten zwischen den terminalen Bromoliganden Br2 und Br3 und dem fehlgeordneten Kation auf, was im Folgenden näher erläutert wird.

Bei ausschließlicher Betrachtung der geordneten und der zu 68% besetzten Kationen liegt der kürzeste Abstand $d(\text{H}\cdots\text{Br})$ bei $2.678(1) \text{ \AA}$ zwischen dem fehlgeordneten Kation und dem Br3-Atom. Der nächstlängere Kontakt liegt bei $2.709(0) \text{ \AA}$ und sorgt für die Vernetzung

3. 1. Monomere und Insel-Halogenocuprate(I)

zweier benachbarter Anionen über zwei fehlgeordnete Kationen zum Dimer, s. **Abb. 3.1.5.6 a)**. Ab einem Abstand $d(\text{H}\cdots\text{Br})$ von 2.753(1) Å erfolgt eine Verbrückung der Dimere zu einer 2D-Schichtstruktur, die in etwa senkrecht zu [1 0 1] verläuft, s. **Abb. 3.1.5.6. c)**. Diese Verbrückung erfolgt ebenfalls ausschließlich über die fehlgeordneten Kationen. Die kürzesten Abstände $d(\text{H}\cdots\text{Br})$ zwischen den Anionen und den geordneten Kationen werden bei 2.773(1) Å beobachtet und tragen nicht zu einer weiteren Vernetzung der Struktur bei. Ab einem Abstand $d(\text{H}\cdots\text{Br})$ von 2.877(1) Å erfolgt eine zusätzliche Vernetzung zum 3D-Gerüst über C-H \cdots Br-Cu-Kontakte des geordneten Kations.

Bei ausschließlicher Betrachtung der geordneten und der zu 32% besetzten Kationen liegt der kürzeste Abstand $d(\text{H}\cdots\text{Br})$ bei 2.494(1) Å zwischen dem fehlgeordneten Kation und dem Br₂-Atom. Der nächstlängere Kontakt liegt bei 2.641(0) Å und sorgt für die Verbrückung benachbarter Anionen über fehlgeordnete Kationen zum 1D-Polymer parallel zu [1 0 -1], s. **Abb. 3.1.5.6. b)**. Analog zur oben beschriebenen Situation mit dem zu 68% besetzten Kation liegen die kürzesten Abstände $d(\text{H}\cdots\text{Br})$ zum geordneten Kation bei 2.773(1) Å. Diese Kontakte erzeugen keine weitere Vernetzung. Erst die Kontakte mit einer Länge von 2.775(1) Å führen zu Bildung der 2D-Schichtstruktur senkrecht zu [1 0 1] über die fehlgeordneten Kationen, s. **Abb. 3.1.5.6. c)**. Ab einem Abstand $d(\text{H}\cdots\text{Br})$ von 2.877(1) Å erfolgt eine zusätzliche Vernetzung zum 3D-Gerüst über C-H \cdots Br-Cu-Kontakte des geordneten Kations, wie auch im obigen Fall beschrieben.

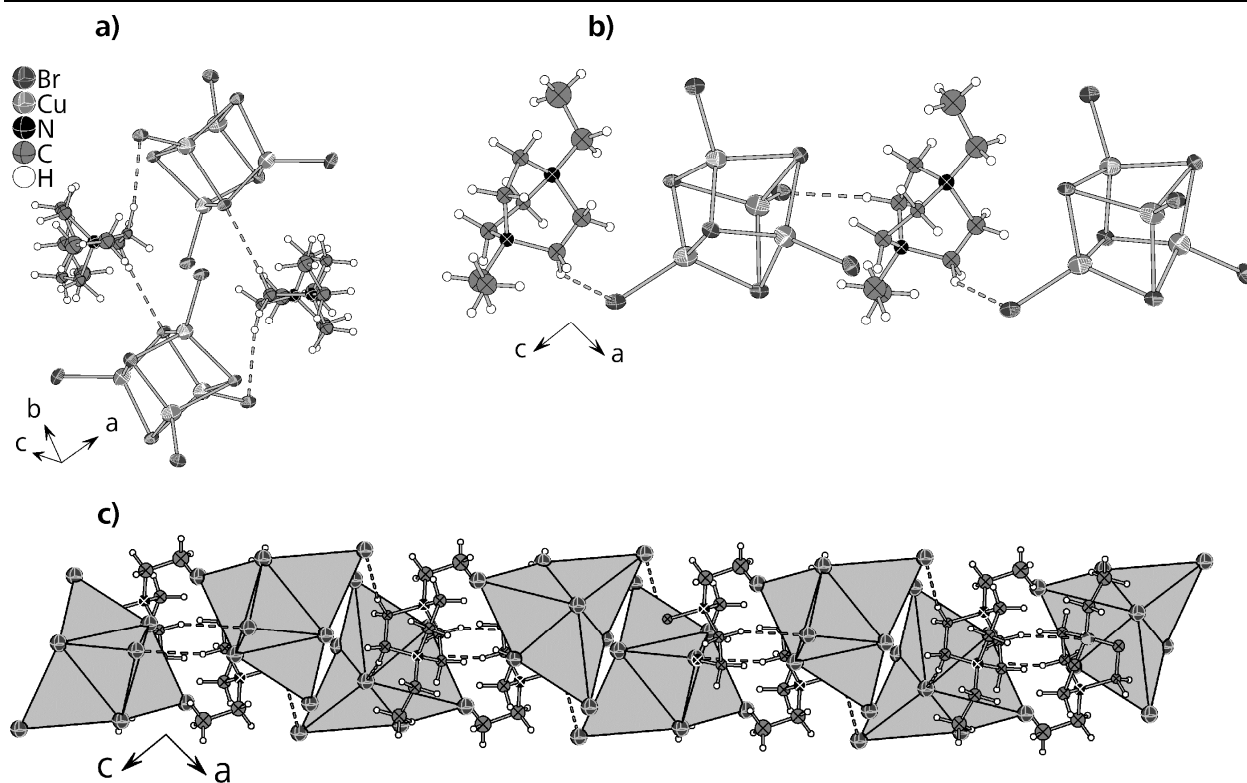


Abb. 3.1.5.6. Vernetzung der Anionen in **8** über C-H...Br-Cu-Kontakte (a)) zum Dimer, (b)) zum 1D-Polymer und (c)) zur 2D-Schicht.

Im Gegensatz zu vielen anderen Halogenocupraten(I) zeigt **8** keine Lumineszenz bei UV-Anregung. Dies ist überraschend, da die $[\text{Cu}_4\text{X}_4]$ -Heterocubane ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) für ihre äußerst intensiven Emissionen bekannt sind.^[72,74-86] Die Proben von **8** zeigen lediglich ein schwaches gelbes Leuchten bei Anregung mit UV-Licht, das aber auf die Emission der eingangs erwähnten Verunreinigungen zurückzuführen ist, s. **Kapitel 3.1.7**. Offenbar wirkt die Anwesenheit der terminalen Bromoliganden, die die Aminliganden in den Heterocubanen ersetzen, der Lumineszenz stark entgegen.

3. 1. 6. [DabcoEt]₂[Cu₂Br₄]

Das Bis-N-Ethyl-Dabco-di- μ -Bromo-di-Bromo-dicuprat(I) [DabcoEt]₂[Cu₂Br₄] (**9**) wurde in einer Hydrothermalsynthese in Acetonitril hergestellt. Als Edukte wurden Kupfer(I)bromid und Dabcohydrobromid^[109] eingesetzt. Zum Lösungsmittel wurden noch zwei Äquivalente Ethanol als Alkylierungsreagenz gegeben. Die Reaktionszeit betrug 14 Tage bei einer Temperatur von 170-180 °C und es bildeten sich große, sechseckige, plättchenförmige Kristalle. **9** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit den Zellkonstanten $a = 8.4959(4)$ Å, $b = 13.1015(8)$ Å, $c = 11.0637(7)$ Å, $\beta = 104.557(4)^\circ$, $V = 1192.0(2)$ Å³ und $Z = 2$. Weitere Struktur- und Verfeinerungsdaten sind in **Tabelle 3.1.6.1** wiedergegeben.

Tabelle 3.1.6.1. Struktur- und Verfeinerungsdaten von **9**

Verbindung	[N ₂ C ₈ H ₁₇] ₂ [Cu ₂ Br ₄]
Formelmasse M / gmol ⁻¹	729.20
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
a / Å	8.5167(3)
b / Å	12.9128(5)
c / Å	10.9588(4)
β / °	104.600(4)
V / Å ³ , Z	1166.27(7), 2
Diffraktometer, T	Agilent Supernova, 123 K
Strahlung, λ / Å	Mo-K α 0.71073
Dichte ρ_{calc} / gcm ⁻³	2.076
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ / mm ⁻¹	8.685
gemessene Reflexe	9867
unabhängige Reflexe [R_{int}]	2382 [0.0388]
Data/restraints/Parameter	2382 / 0 / 169
R -Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0235$, $wR_2 = 0.0566$
R -Werte (Alle Reflexe)	$R_1 = 0.0265$, $wR_2 = 0.0582$
Goof	1.066
$\Delta\rho_{\text{min}}$, $\Delta\rho_{\text{max}}$	-0.718, 0.458
Wichtungsparemeter	$a = 0.0305$, $b = 0$

Beim Anion in **9** handelt es sich um ein [Cu₂Br₄]²⁻-Dianion. Dieses besteht aus zwei trigonal pyramidalen CuBr₃-Einheiten, die über eine gemeinsame Kante miteinander verknüpft sind, s.

Abb. 3.1.6.1.

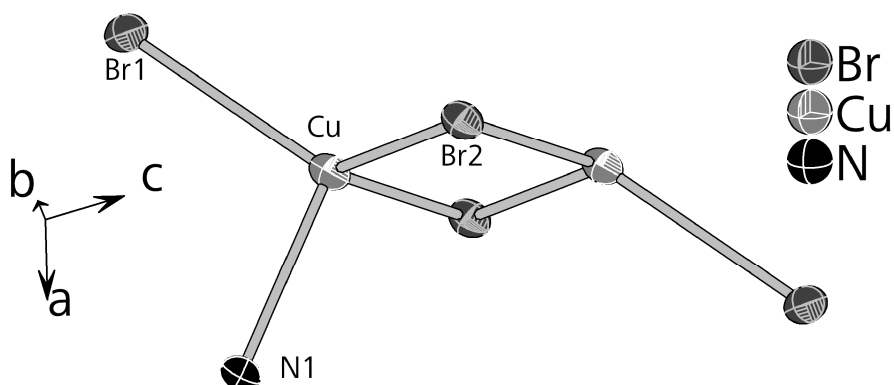


Abb. 3.1.6.1. $[\text{Cu}_2\text{Br}_4]^{2-}$ -Cluster in **9** mit vollständiger Koordinationssphäre eines Cu-Atoms.

Die beiden Kupferatome und die verbrückenden Bromoliganden liegen hierbei in einer Ebene, während die terminalen Bromoliganden auf entgegengesetzten Seiten dieser Ebene liegen. Wie bereits in einigen vorangegangenen Kapiteln beschrieben sind die terminalen Abstände $d(\text{Cu}-\text{Br})$ kürzer als die Verbrückenden. Der Abstand zwischen den beiden Kupferatomen ist mit $2.642(3) \text{ \AA}$ relativ kurz für zwei kantenverknüpfte Polyeder. Die in der Koordinationssphäre der Kupferatome auftretenden Bindungslängen sind in **Tabelle 3.1.6.2** wiedergegeben.

Tabelle 3.1.6.2. Bindungslängen in **9**.

	Bindung	$d/\text{\AA}$
Cu	Br1	2.420(5)
Cu	$\mu\text{-Br2}$	2.467(1)
Cu	$\mu\text{-Br2\#2}$	2.527(3)
Cu	Cu#1	2.642(3)
Cu	N1	2.165(3)

In **9** sind die Kupferatome zwar trigonal durch die Bromoliganden koordiniert aber dadurch, dass die N-Ethyl-Dabco-Kationen mit dem zweiten Stickstoffatom an jeweils ein Kupferatom koordinieren ergibt sich eine tetraedrische Koordinationssphäre für die Kupferatome, s. **Abb. 3.1.6.2**. Das Kupferatom liegt dennoch relativ nah an der Ebene der Bromoliganden, was die Summe der Br-Cu-Br-Winkel zeigt, die mit 346° sehr nah bei 360° liegt. Im Vergleich zu $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{Tmeda})_2]$ (**7**) ist die Winkelsumme bei **9** um 13° höher und der Abstand $d(\text{Cu}-\text{N})$ um 0.03 \AA länger. Dies spricht dafür, dass der DabcoEt⁺-Ligand in **9** tendenziell schwächer an das Kupferatom gebunden ist als die Tmedaliganden in **7**.

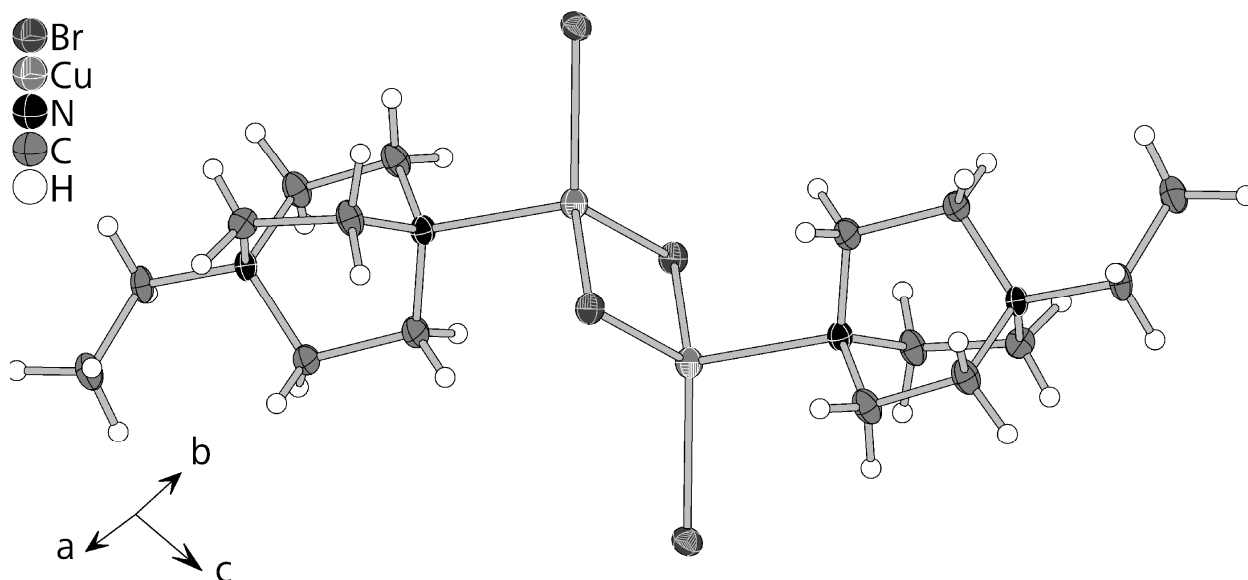
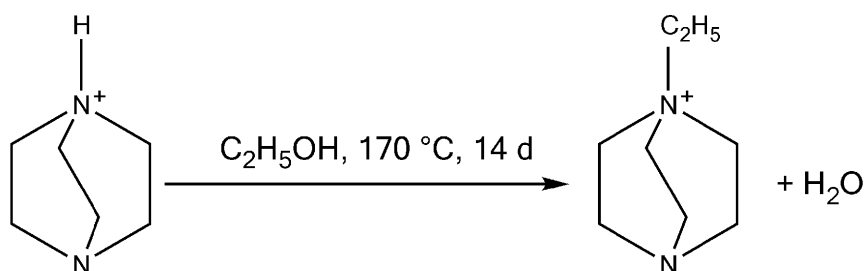


Abb. 3.1.6.2. Komplexanion mit koordinierenden Kationen in **9**.

Bei Einbeziehung der organischen Liganden handelt es sich auch um einen neutralen Cluster, da die beiden DabcoEt⁺-Kationen die beiden negativen Ladungen der Kupfer(I)bromidteilstruktur aufheben. Derartige [Cu₂Br₄L₂]-Cluster (L = organischer Ligand) wurden bereits mehrfach in der Literatur beschrieben. Bei den bisher bekannten Verbindungen handelt es sich bei den Liganden zum Teil um komplexe, heterozyklische Moleküle, die durch Stickstoff- oder Schwefelatome an das Bromocuprat(I) koordinieren.^[222-225] Bei weitem am häufigsten sind jedoch Verbindungen beschrieben, bei denen die Kupferatome durch π -Elektronen einer C-C-Doppelbindung koordiniert werden.^[226-235]

Beim Kation handelt es sich, wie schon angemerkt, um ein einfach N-ethyliertes-Dabcomolekül das sich in einer in situ N-Ethylierung durch Ethanol bildet, siehe **Reaktionsschema 3.1.6.1**.



Schema 3.1.6.1. Einfache Ethylierung von Dabco durch Ethanol.

Das DabcoEt⁺-Kation wird auch als Kation in ionischen Flüssigkeiten verwendet.^[236] Der Dabcobizyklus liegt in **9** in einer gestaffelten Konformation vor mit N-C-C-N-Diederwinkeln um 14°. Das zweite Stickstoffatom des Moleküls ist unprotoniert und koordiniert an ein Kupferatom des Anions.

Es findet sich eine große Anzahl an C-H...Br-Cu-Kontakten mit Abständen $d(\text{H}\cdots\text{Br})$ kürzer als die Summe der van der Waals Radien von Brom und Wasserstoff von 3.05 Å.^[57] Die kürzeste dieser Bindungen mit einer Länge von 2.814(1) Å führt bereits zur Ausbildung einer gewellten 2D-Schichtstruktur senkrecht zu [1 0 0], s. **Abb. 3.1.6.3**. Die Bindungen werden zwischen den terminalen Bromoliganden und den Wasserstoffatomen der Ethylgruppen des Dabcobizyklus ausgebildet. Die Einbeziehung der Bindung mit einer Länge von 2.865(1) Å führt bereits zur Ausbildung eines 3D-Gerüsts über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasserstoffatomen der Methylengruppe der Ethylgruppe am Kation und den terminalen Bromoliganden des Anions.

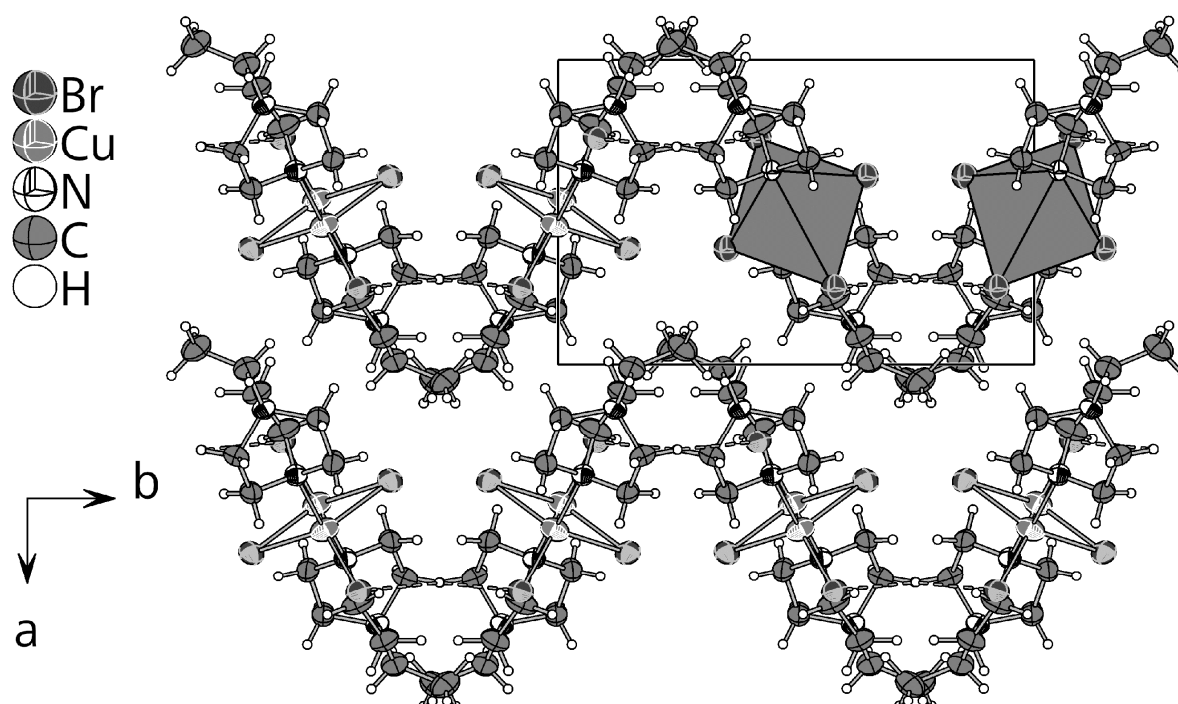


Abb. 3.1.6.3. Durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildete gewellte Schichtstruktur in **9**.

Ellipsoide repräsentieren 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

9 zeigt deutliche Lumineszenz bei Anregung mit UV-Licht. Bei Raumtemperatur kann eine klare gelbe Emission mit dem Maximum bei 570 nm und einer Halbwertsbreite von 155 nm beobachtet werden. Das Abkühlen auf 77 K führt zu einer deutlichen Verschmälerung der Emissionsbande auf 100 nm und einer deutlichen Rotverschiebung des Emissionsmaximums auf 595 nm ohne Veränderung der Emissionsfarbe, s. **Abb. 3.1.6.4**.

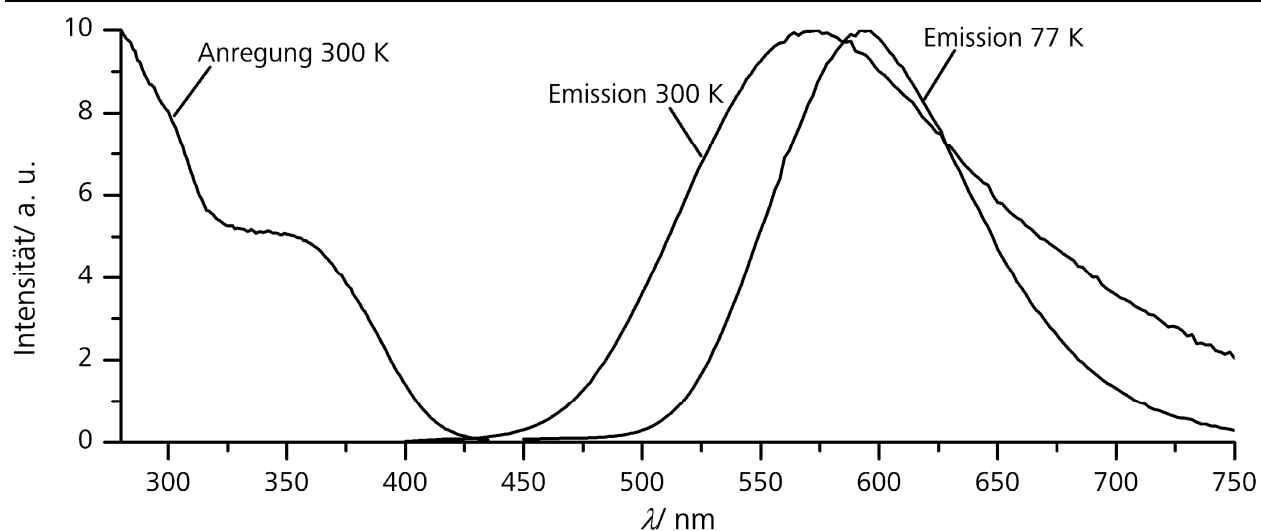


Abb. 3.1.6.4. Anregungs- und Emissionsspektren von **9**.

Die Emissionen bei 300 K und 77 K weisen deutlich unterschiedliche Abklingzeiten auf. Bei 300 K beträgt die Abklingzeit $54 \mu\text{s}$ während sie bei 77 K mit $210 \mu\text{s}$ ungefähr viermal so lang ist, s. **Abb. 3.1.6.5**. Die Verbindung weist mit 28% bei 300 K eine passable Quantenausbeute auf.

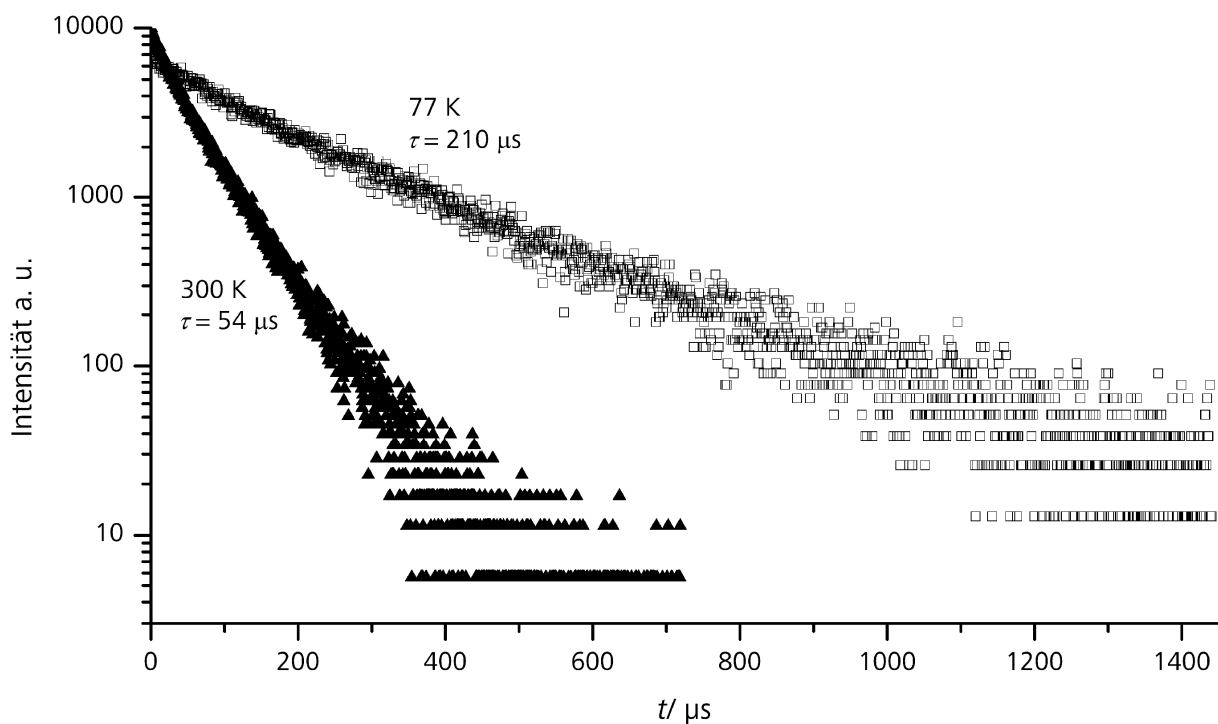


Abb. 3.1.6.5. Abklingkurven von **9** bei 300 K und 77 K.

3. 1. 7. [DabcoEt]₂[Cu₄X₆] (X = Br, I)

Diese Halogenocuprat(I)cluster wurden in einer Hydrothermalsynthese in Acetonitril hergestellt. Als Edukte wurden Kupfer(I)halogenide, das zugehörige Dabcodi(hydrobromid)^[149] bzw. Dabcodi(hydroiodid)monohydrat^[145] und zwei Äquivalente Ethanol als Alkylierungsreagenz verwendet. Die Reaktionszeit betrug 14 Tage bei einer Temperatur oberhalb 170 °C. Es bildeten sich farblose, stark verwachsene Kristalle. Auf der Oberfläche der Kristalle konnte man unter dem Mikroskop kleine Partikel von metallischem Kupfer erkennen. [DabcoEt]₂[Cu₄Br₆] (**10**) und [DabcoEt]₂[Cu₄I₆] (**11**) sind isotyp und kristallisieren rhomboedrisch in der Raumgruppe $R\bar{3}$ mit den Zellkonstanten $a = 20.643(3)$ Å, $c = 23.145(5)$ Å, $V = 8541(2)$ Å³ (**10**), bzw. $a = 21.325(3)$ Å, $c = 24.140(6)$ Å, $V = 9507(3)$ Å³ (**11**) und $Z = 12$. Die Verbindungen zeichnen sich durch eine niedrige Kristallqualität aus wodurch vor allem die R -Werte von **11** verhältnismäßig schlecht ausfallen. Die Struktur- und Verfeinerungsdaten finden sich in **Tabelle 3.1.7.1**.

Tabelle 3.1.7.1. Struktur- und Verfeinerungsdaten von **10** und **11**

Verbindung	[DabcoEt] ₂ [Cu ₄ Br ₆] (10)	[DabcoEt] ₂ [Cu ₄ I ₆] (11)
Formelmass $M / \text{g mol}^{-1}$	1016.09	1276.03
Raumgruppe	$R\bar{3}$ (Nr. 148)	
$a / \text{Å}$	20.643(3)	21.325(3)
$c / \text{Å}$	23.145(5)	24.140(6)
$V / \text{Å}^3, Z$	8541(2), 12	9507(4), 12
Diffraktometer, T	STOE IPDS I, 293 K	
Strahlung, $\lambda / \text{Å}$	Mo- K_{α} , 0.71073	
Dichte $\rho_{\text{calc}} / \text{g cm}^{-3}$	2.370	2.662
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-}K_{\alpha}) / \text{mm}^{-1}$	11.380	8.502
gemessene Reflexe	15936	17985
unabhängige Reflexe [R_{int}]	3344 [0.0467]	3906 [0.0729]
Data/restraints/Parameter	3344 / 1 / 292	3906 / 1 / 229
R -Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0385, wR_2 = 0.0780$	$R_1 = 0.0551, wR_2 = 0.1100$
R -Werte (Alle Reflexe)	$R_1 = 0.0655, wR_2 = 0.0844$	$R_1 = 0.0930, wR_2 = 0.1208$
GooF	0.944	0.926
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}}$	-0.450, 0.692	-0.498, 1.626
Wichtungsparameter	$a = 0.0451, b = 0$	$a = 0.0621, b = 0$

Beim Anion in **10** und **11** handelt es sich um einen [Cu₄X₆]²⁻-Cluster (X = Br, I), der aus sechs Halogenatomen in verzerrt oktaedrischer Anordnung besteht. In **10** und **11** liegen jeweils

3. 1. Monomere und Insel-Halogenocuprate(I)

zwei symmetrieunabhängige Anionen vor. Außerhalb jedes Oktaeders liegen zwei vollbesetzte Kupferlagen vor, während sich im Inneren des Oktaeders sechs unterbesetzte Kupferlagen finden, deren Besetzungsparameter sich zu zwei aufaddieren, s. **Abb. 3.1.7.1**. Die Kupferatome innerhalb des ersten Anions in **10** haben Besetzungsparameter von 80.1% (Cu2), 14.8% (Cu3) und 5.1% (Cu4). Im zweiten Anion gehören alle sechs Kupferpositionen im Br₆-Oktaeder zur Cu6-Lage, da sich das Symmetriezentrum in der Mitte des Oktaeders befindet. Symmetriebedingt ist die Cu6-Lage dadurch zu genau 1/3 besetzt. Die Besetzungsparameter der Kupferatome innerhalb des ersten Anions in **11** liegen bei 59.2% (Cu2), 30.2% (Cu3) und 10.7% (Cu4). Das zweite Anion in **11** ist genauso aufgebaut wie in **10**. Die acht Kupferatompositionen, die bei jedem X₆-Oktaeder (X = Br, I) vorliegen, liegen jeweils innerhalb (Cu2, Cu3 und Cu4) oder außerhalb (Cu1) einer der acht Flächen des Oktaeders.

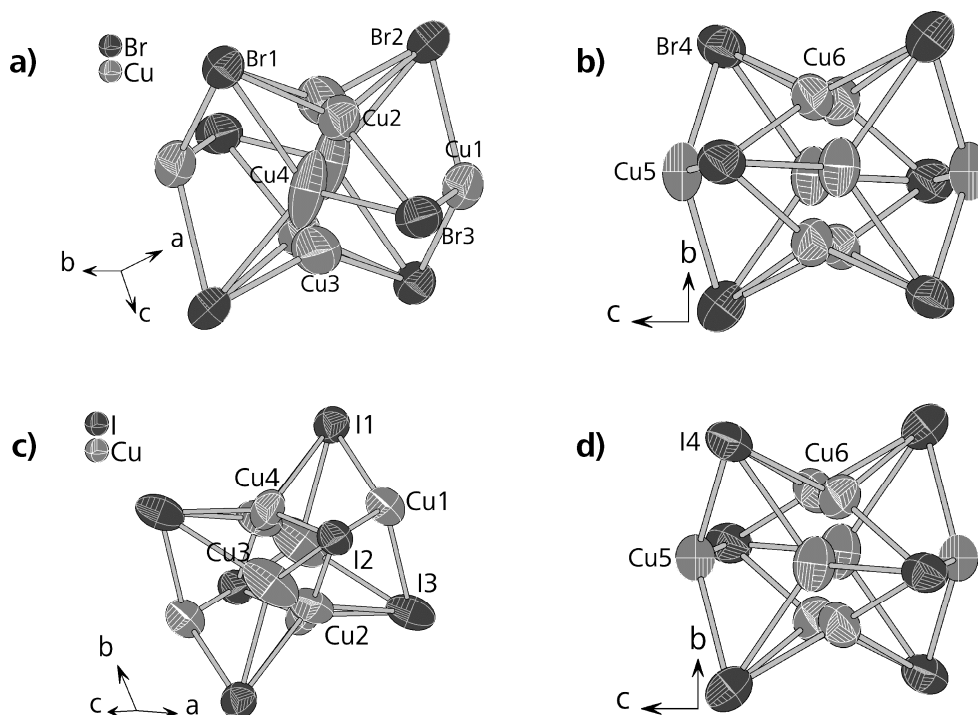


Abb. 3.1.7.1. Anionen (a) und b)) in **10** und (c) und d)) in **11** mit Atombezeichnungen.

Zusätzlich werden das Cu1-Atom des ersten Anions und das Cu5-Atom des zweiten Anions noch durch Stickstoffatome der N-Ethyl-Dabcokationen koordiniert. Dadurch ergibt sich für diese Kupferatome eine tetraedrische Koordination, während die Kupferatome innerhalb des X₆-Oktaeders (X = Br, I) eine trigonale Koordination aufweisen, s. **Abb. 3.1.7.2**. Die Summen der X-Cu-X-Winkel (X = Br, I) der tetraedrisch koordinierten Kupferatome liegen bei 336° bzw. 341° bei **10** und 340° bzw. 345° bei **11**. Die Winkel liegen z. T. verhältnismäßig nah an 360° was für eine eher schwache Cu-N-Bindung spricht.

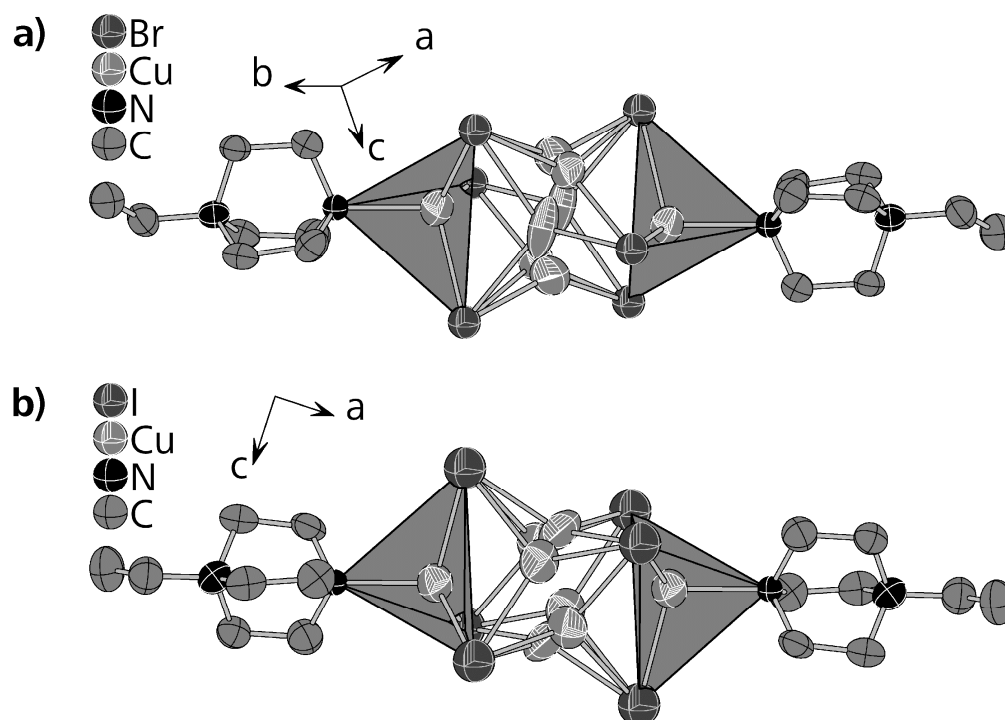


Abb. 3.1.7.2. Anionen (a)) in **10** und (b)) in **11** mit koordinierenden Kationen und Koordinationspolyeder der Cu1-Atome. H-Atome sind nicht gezeigt.

Die Bindungslängen innerhalb der Koordinationssphäre der Kupferatome finden sich in **Tabelle 3.1.7.2**. Irrational kurze Abstände zwischen fehlgeordneten Kupferatompositionen sind nicht angegeben. Bei den Kupferatomen außerhalb der Halogenidoktaeder sind nur die kürzesten Abstände zu den Kupferatomen innerhalb der Oktaeder angegeben. Es fällt auf, dass bei den Kupferatompositionen mit dem geringsten Besetzungsparameter (Cu4) eine starke Abweichung von der trigonalen Koordination durch die Halogenoliganden vorliegt, mit zwei sehr langen und einem sehr kurzen Abstand $d(\text{Cu-X})$ ($X = \text{Br, I}$), und dass die Abstände dieser Kupferatome zu den vollbesetzten Cu1 Positionen kürzer sind als die der höher besetzten Cu2 und Cu3 Positionen. Offenbar handelt es sich bei den Cu4-Positionen um die ungünstigste noch zu besetzende Lage für die Kupferatome innerhalb der X_6 -Oktaeder ($X = \text{Br, I}$).

3. 1. Monomere und Insel-Halogenocuprate(I)

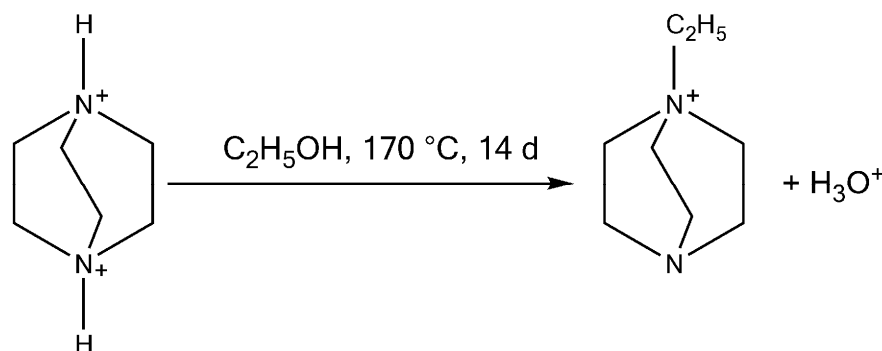
Tabelle 3.1.7.2. Cu-*L*-Bindungslängen (*L* = N, Br, I) und Abstände *d*(Cu-Cu) in **10** und **11**.

10			11		
Cu-Atom	Ligandatom	<i>d</i> / Å	Cu-Atom	Ligandatom	<i>d</i> / Å
Cu1	N11	2.154(5)	Cu1	N11	2.164(9)
	Br1	2.441(1)		I1	2.628(2)
	Br2	2.527(1)		I2	2.667(2)
	Br3	2.531(1)		I3	2.678(2)
Cu2	Br1	2.362(2)	Cu2	I1	2.522(4)
	Br2	2.457(3)		I2	2.641(4)
	Br3	2.454(2)		I3	2.622(5)
Cu3	Br1	2.39(1)	Cu3	I1	2.592(9)
	Br2	2.23(1)		I2	2.444(7)
	Br3	2.99(1)		I3	2.84(1)
Cu4	Br1	2.60(3)	Cu4	I1	2.81(2)
	Br2	2.72(3)		I2	2.77(2)
	Br3	2.11(2)		I3	2.29(2)
Cu5	N21	2.134(8)	Cu5	N21	2.15(1)
	Br4	2.502(1)		I4	2.659(1)
Cu6	Br4	2.178(3)	Cu6	I4	2.350(5)
	Br4#2	2.547(3)		I4#2	2.697(6)
	Br4#3	2.575(3)		I4#3	2.741(6)
Cu-Atom	Cu-Atom	<i>d</i> / Å	Cu-Atom	Cu-Atom	<i>d</i> / Å
Cu1	Cu2	2.687(2)	Cu1	Cu2	2.653(4)
	Cu3	2.72(1)		Cu3	2.708(8)
	Cu4	2.48(2)		Cu4	2.51(2)
Cu2	Cu2	2.746(4)	Cu2	Cu2	2.743(7)
Cu3	Cu3	2.61(3)	Cu3	Cu3	2.64(1)
Cu4	Cu4	2.58(4)	Cu4	Cu4	2.74(3)
Cu5	Cu6	2.496(3)	Cu5	Cu6	2.530(5)
Cu6	Cu6	2.743(5)	Cu6	Cu6	2.73(1)

Der [Cu₄I₆]²⁻-Cluster findet sich häufig in der Literatur, wobei bisher nur ein Iodocuprat(I) bekannt ist bei dem keine Fehlordnung vorliegt.^[56] Hierbei handelt es sich um ein Polymorph eines Acetonsolvats das mit dem Tetraphenylphosphoniumkation gebildet wird. Das zweite Polymorph weist wie alle anderen Verbindungen mit dem [Cu₄I₆]²⁻-Cluster fehlgeordnete Atome auf. Alle Kupferatome in diesen beiden Verbindungen werden ausschließlich durch Iodoliganden trigonal planar koordiniert.^[56] Es existieren noch mehrere Iodocuprate(I), die einen [Cu₄I₆]²⁻-Cluster enthalten, bei denen fehlgeordnete Kupferatome, Kationen oder

Solvensmoleküle vorliegen.^[22,68,154-157] Bei den Bromocuprat(I)clustern der Zusammensetzung $[\text{Cu}_4\text{Br}_6]^{2-}$ liegt das Anion in einer verzerrten Adamantanstruktur vor, wobei die vier Kupferatome in vier Verbindungen ebenfalls auf acht Positionen in den Flächen des Br_6 -Oktaeders statistisch fehlgeordnet sind. Die Kupferatome werden hierbei trigonal durch die Bromoliganden koordiniert. Diese Bromocuprate(I) bilden sich mit dem Bis(triphenylphosphoranylid)ammoniumkation, mit einem gemischt valenten, kationischen Kupfer(II,I)komplex mit Bromid und Phenanthrolin als Liganden, dem Tetrapropylammonium- und dem Butyltriphenylphosphoniumkation.^[158-161] In der vierten Verbindung sind die vier Kupferatome vollständig geordnet: Zwei liegen außerhalb des Br_6 -Oktaeders und werden durch Stickstoffatome eines einfach protonierten Piperaziniumliganden und drei Bromoliganden tetraedrisch koordiniert.^[9]

Beim Kation in **10** und **11** handelt es sich um ein einfach N-ethyliertes Dabcomolekül, das auch in **9** beobachtet wurde. Die Ethylierung erfolgt in situ durch das in der Reaktionsmischung anwesende Ethanol, s. **Reaktionsschema 3.1.7.1**.



Schema 3.1.7.1. Einfache Ethylierung von Dabco durch Ethanol.

Der Dabcobizyklus nimmt in **10** und **11** eine gestaffelte Konformation ein. Die N-C-C-N-Diederwinkel betragen 10.6 bis 14.4° in **10** und 9.2 bis 13.2° in **11**. Es existieren zwei symmetrieunabhängige Kationen in jeder Verbindung, s. **Abb. 3.1.7.3**. Eines liegt mit der N-N-Achse knapp neben der dreizähligen Achse. Dadurch liegt die Ethylgruppe dieses Kations neben der dreizähligen Achse und wird, durch die Symmetrie bedingt, auf drei Positionen fehlgeordnet. Da an jedes zweifach negativ geladene $[\text{Cu}_4\text{X}_6]^{2-}$ -Komplexanion ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) zwei einfach positiv geladene Kationen über eine Cu-N-Bindung koordinieren ergibt sich wie bei **9** ein insgesamt ungeladener Cluster.

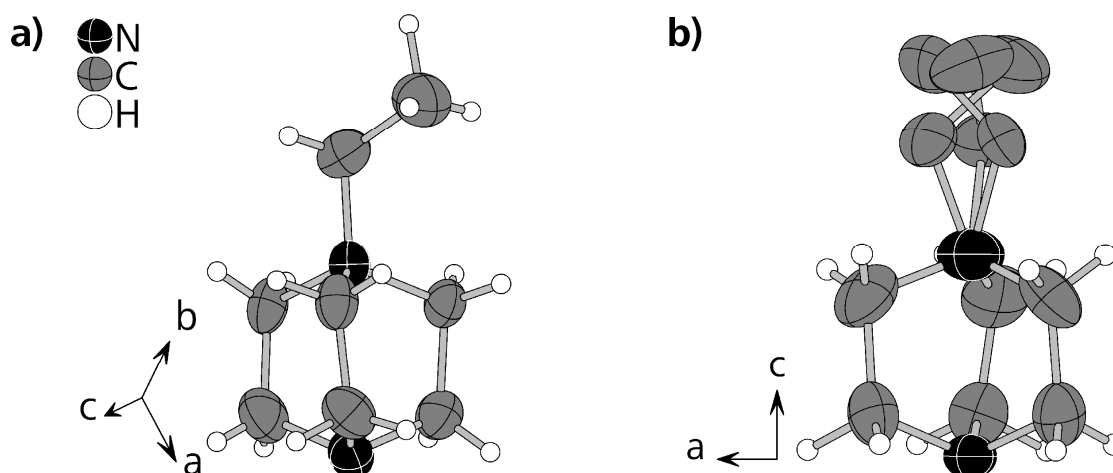


Abb. 3.1.7.3. Geordnetes (a)) und fehlgeordnetes (b)) Kation in **10**. H-Atome der fehlgeordneten Ethylgruppe sind nicht gezeigt.

Neben der Koordination des Kupferatoms durch das Stickstoffatom treten die Kationen auch über C-H...X-Cu-Wasserstoffbrückenbindungen ($X = \text{Br}, \text{I}$) in Wechselwirkung mit den anionischen Clustern. Die kürzesten auftretenden Kontakte in **10** liegen bei 2.844(1) Å und befinden sich zwischen einer Methylengruppe des DabcoBiszyklus des geordneten Kations und einem Bromoliganden. Durch diese Kontakte wird bereits eine Vernetzung der isolierten $\text{Cu}_4\text{Br}_6\text{L}_2$ -Komplexe ($L = \text{DabcoEt}$) zu einer 2D-Schichtstruktur senkrecht [0 0 1] bewirkt, s.

Abb. 3.1.7.4. Der nächstlängere Kontakt von 2.927(1) Å wird von der fehlgeordneten Ethylgruppe zum Br₃-Bromoliganden ausgebildet und verursacht eine weitergehende Vernetzung der Schichten zum 3D-Gerüst. Bei **11** führt die erste C-H...I-Cu-Wasserstoffbrückenbindung mit einer Länge von 2.939(1) Å, die zwischen der fehlgeordneten Methylengruppe und einem Iodoliganden ausgebildet wird, bereits zu einer dreidimensionalen Vernetzung der $[\text{DabcoEt}]_2[\text{Cu}_4\text{I}_6]$ -Komplexe.

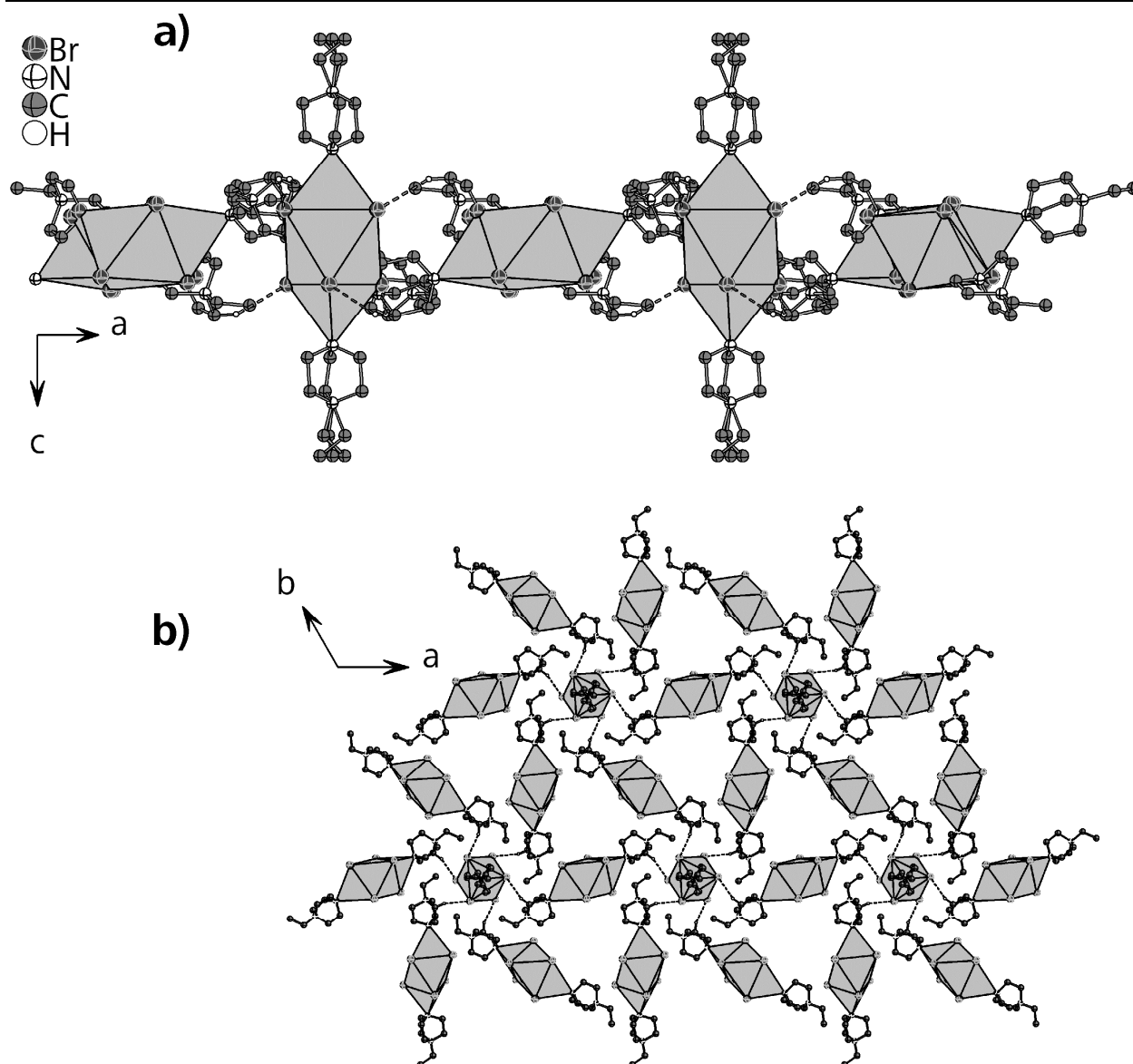


Abb. 3.1.7.4. Schichtstruktur über C-H...Br-Cu-Kontakte in Betrachtung (a)) parallel und (b)) senkrecht zur Schicht in **10**. Die Koordinationssphären der Kupferatome sind als Polyeder dargestellt.

In der Literatur findet sich ein Iodocuprat(I), das ebenfalls einen $[\text{Cu}_4\text{I}_6]^{2-}$ -Cluster enthält und ein durch in situ N-Methylierung gebildetes Monomethyldabcokation enthält. Die Anordnung der Kationen und anionischen Cluster in dieser Verbindung entspricht weitgehend der in **11**, aber da beim Monomethyldabcokation die dreizählige Symmetrie, im Gegensatz zum Monoethyldabcokation, erhalten bleibt, kristallisiert die Verbindung $[\text{DabcoMe}]_2[\text{Cu}_4\text{I}_6]$ (**11A**) kubisch in der Raumgruppe $Pa\bar{3}$.^[68] Es erfolgt also vom Methylierungsprodukt zum Ethylierungsprodukt ein Symmetrieabbau bedingt durch den Verlust an Symmetrie beim Kation. Die Monomethylverbindung zeigt sehr intensive grüne Lumineszenz bei Anregung mit UV-Licht. Das Anregungsspektrum und das Emissionsspektrum bei 300 K wurden bereits von Hou et al. publiziert.^[68] Die Emissionsbande bei 300 K hat eine Halbwertsbreite von 85

3. 1. Monomere und Insel-Halogenocuprate(I)

nm mit dem Emissionsmaximum bei 510 nm. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde das Emissionsspektrum der Verbindung bei 77 K aufgenommen. Beim Abkühlen erfolgt eine Verringerung der Halbwertsbreite auf 50 nm und eine Blauverschiebung des Emissionsmaximums auf 505 nm, s. **Abb. 3.1.7.5**. Diese Effekte reichen aus um eine sichtbare Veränderung der Farbe des emittierten Lichtes von grün nach blaugrün zu verursachen.

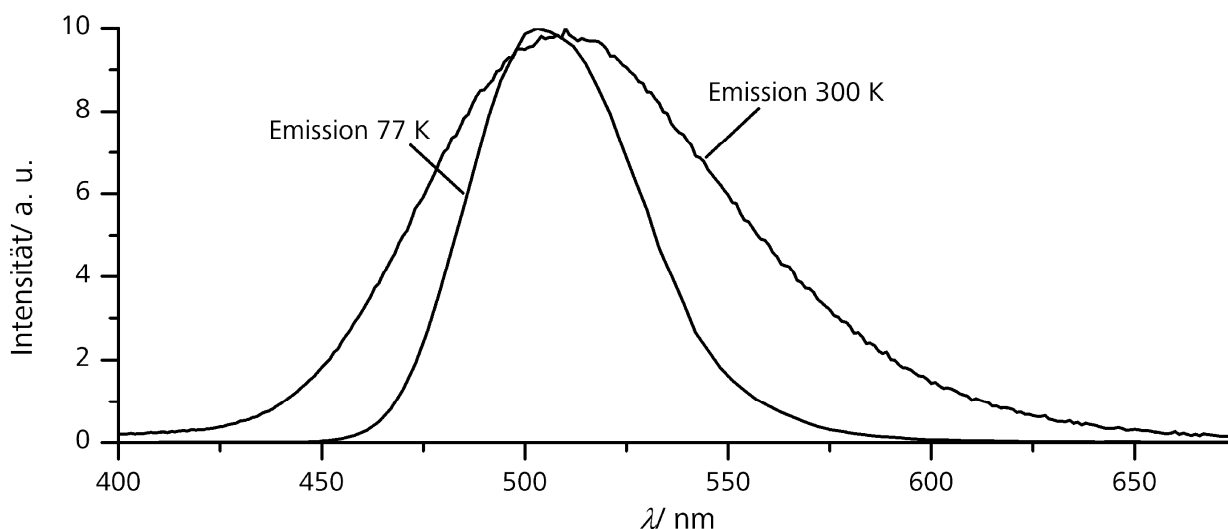


Abb. 3.1.7.5. Emissionsspektren von $[\text{DabcoMe}]_2[\text{Cu}_4\text{I}_6]$ bei 300 und 77 K.

10 und **11** zeigen eine sehr intensive Lumineszenz bei 300 K und bei 77 K bei Anregung mit UV-Licht. Für die erst seit kurzem bekannten Verbindungen, welche ebenfalls einen $[\text{Cu}_4\text{I}_6]^{2-}$ -Cluster enthalten, wurden gleichfalls intensive Emissionen bei Anregung mit UV-Licht beschrieben.^[56,68] Die Lumineszenz von **10** hat eine intensiv gelbe Farbe mit dem Emissionsmaximum bei 570 nm und einer Halbwertsbreite von 155 nm bei Raumtemperatur. Das Abkühlen auf 77 K führt zu einer Rotverschiebung des Emissionsmaximums um 10 nm, sowie zu einer Verringerung der Halbwertsbreite auf 95 nm, s. **Abb. 3.1.7.6**. Das Emissionsverhalten von **10** ist demjenigen von $[\text{DabcoEt}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ (**9**) sehr ähnlich. Beide zeigen eine deutliche gelbe Emission bei 300 K und bei 77 K. Da in beiden Verbindungen kurze Abstände $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ auftreten, rühren die geringen Unterschiede im Emissionsverhalten, wie die stärkere Rotverschiebung des Emissionsmaximums von **9** beim Abkühlen, möglicherweise von der größeren Anzahl der Kupferatome im Cluster von **10** her. Dadurch wird der angeregte Zustand stärker delocalisiert und die Anregung begünstigt. Die Lumineszenz von **11** weist eine gelblich-grüne Farbe auf mit dem Emissionsmaximum bei 535 nm bei Raumtemperatur. Die Verbindung zeigt eine deutliche Verschmälerung der Emissionsbande von 95 nm auf 60 nm und eine Blauverschiebung des Emissionsmaximums

beim Abkühlen auf Flüssigstickstofftemperatur um 10 nm, s. **Abb. 3.1.7.6**. Die Blauverschiebung und die Verschmälerung der Emissionsbande reichen aus, um bei **11** eine Farbveränderung von gelblich-grün zu intensiv grün zu verursachen. **10** und **11** sind die beiden Verbindungen, bei denen eine Anregung mit Licht mit der größten im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Wellenlänge erfolgen kann. Die maximale Anregungswellenlänge von **10** liegt bei ca. 425 nm, während die von **11** bei 450 nm liegt. Darüber hinaus überschneiden sich bei beiden Verbindungen bei 300 K die Anregungs- und Emissionsspektren sichtbar.

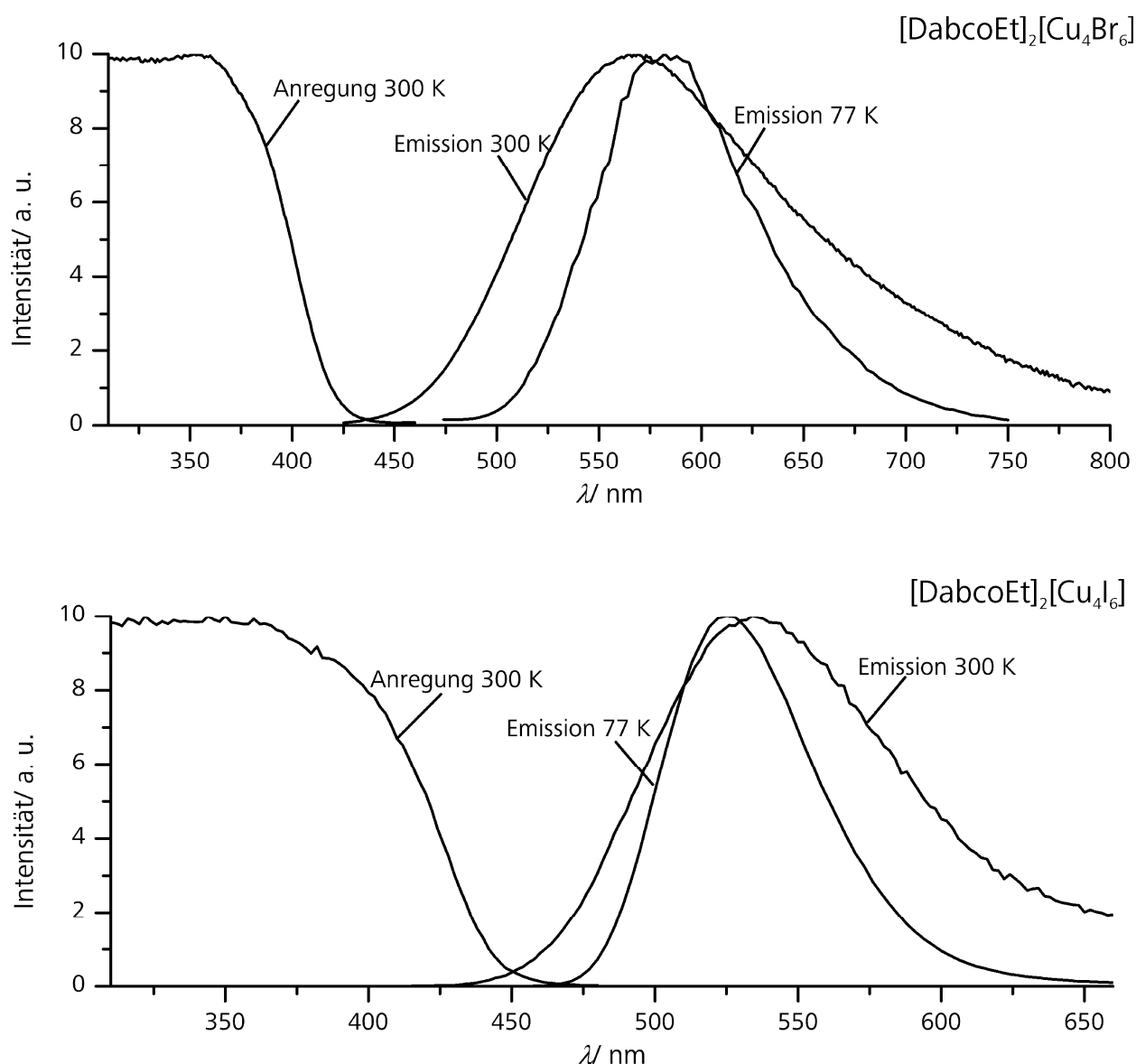


Abb. 3.1.7.6. Anregungs- und Emissionsspektren von **10** und **11**.

Theoretische Betrachtungen zur Orbitalbeteiligung an HOMO und LUMO zeigen, dass sich das HOMO vor allem aus Kupfer-3d- und Iod-5p-Orbitalen zusammensetzt. Das LUMO führt zu einer Cu-Cu-Bindungsstärkung und zu einer Cu-I-Bindungsschwächung.^[56]

3. 1. Monomere und Insel-Halogenocuprate(I)

Beide Verbindungen zeigen beim Abkühlen eine Veränderung der Lumineszenzabklingzeit. Bei **9** steigt die Abklingzeit beim Abkühlen auf 77 K von 54 μs auf 220 μs , was eine Vervielfachung des Wertes darstellt, s. **Abb. 3.1.7.7**. Das Abklingverhalten von **10** stimmt damit im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem von **9** überein, wo eine Steigerung der Abklingzeit beim Abkühlen von 54 μs auf 210 μs beobachtet wird, s. **Kapitel 3.1.6**. Die Quantenausbeute beträgt bei beiden Verbindungen 28%.

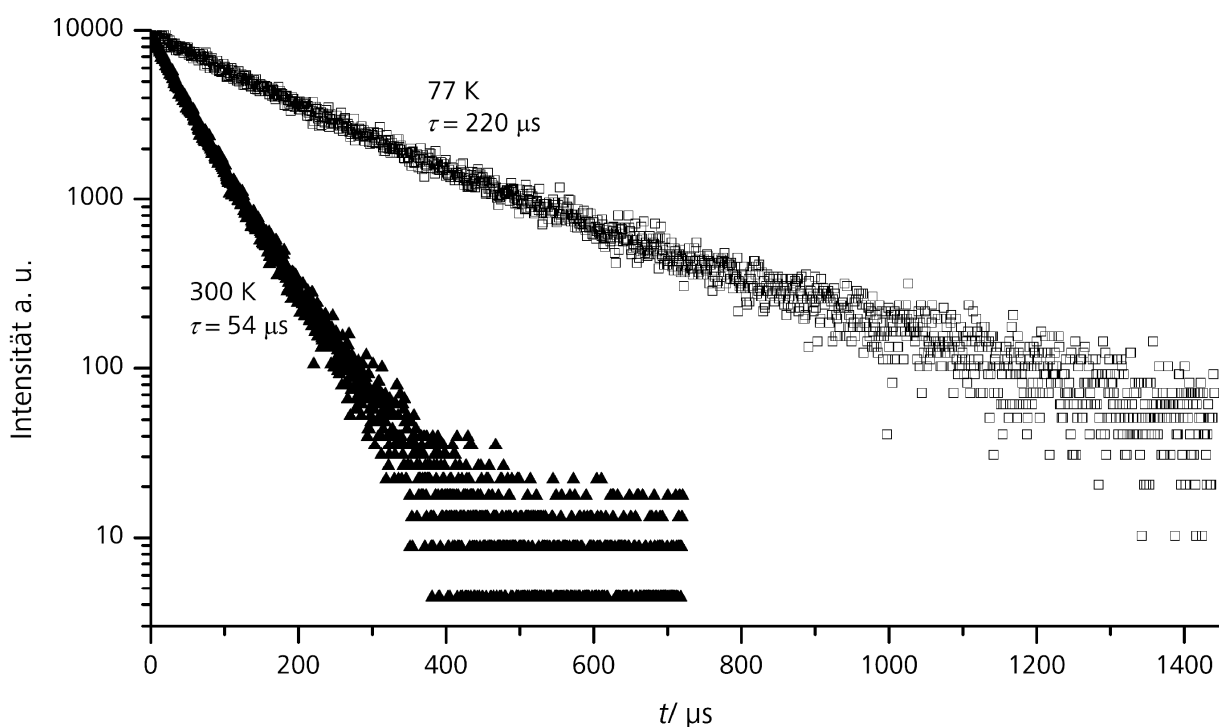


Abb. 3.1.7.7. Abklingkurven von **10** bei 300 K und 77 K.

Die Abklingzeiten von **11** sind deutlich kürzer und beim Abkühlen wird eine Verlängerung der Abklingzeit von 4.7 μs auf 6.7 μs beobachtet, was einer Steigerung um 43% entspricht, s. **Abb. 3.1.7.8**. Die Quantenausbeute von **11** ist mit 53% signifikant höher als die von **10**. Die bisher nicht publizierten Abklingzeiten und Quantenausbeuten von $[\text{DabcoMe}]_2[\text{Cu}_4\text{I}_6]$ **11A** wurden im Rahmen dieser Arbeit aufgrund der großen Ähnlichkeit der Verbindung zu **11** ebenfalls gemessen. Erstere liegen hierbei mit 4.0 μs bei 300 K und 4.2 μs bei 77 K in derselben Größenordnung wie die von **11**, wobei die Temperaturabhängigkeit wesentlich weniger ausgeprägt ist, s. **Abb. 3.1.7.8**. **11A** weist mit 75% eine höhere Quantenausbeute auf als **11**.

Erstaunlich ist, dass bei den Abklingkurven von **11** und **11A** nicht beim ersten Messpunkt der Maximalwert der Intensität erreicht wird. Dieser liegt bei beiden Verbindungen erst beim zweiten Wert, bei einer Zeit von 128 ns nach der Anregung, vor. Diese Verzögerung kommt

vermutlich durch die Delokalisierung des angeregten Zustands über den gesamten Cluster zustande.

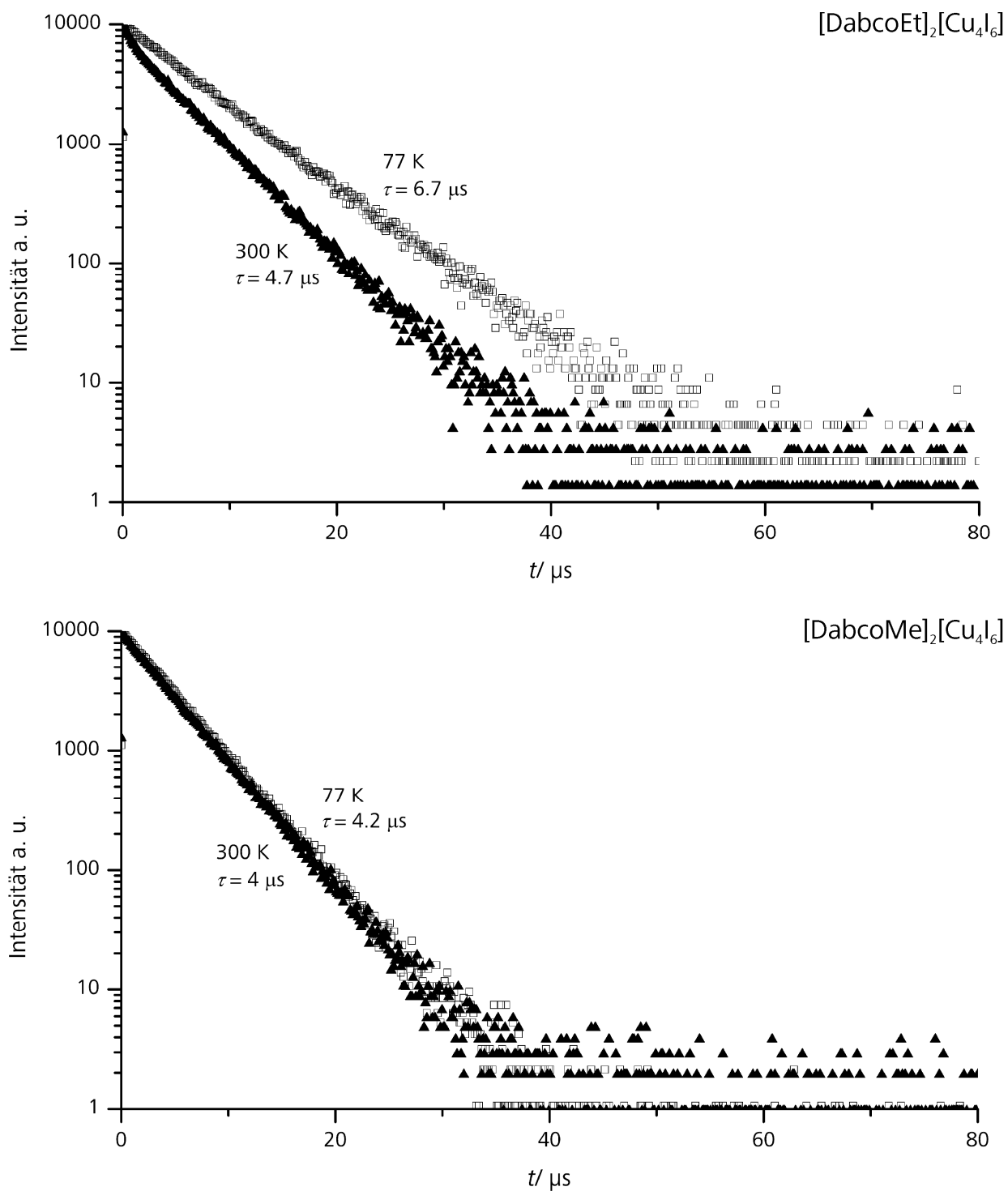


Abb. 3.1.7.8. Abklingkurven von **11** und **11A** bei 300 und 77 K.

3. 2. *catena*-Halogenocuprate(I)

Die eindimensional vernetzten *catena*-Halogenocuprate(I) stellen die häufigste Untergruppe der Halogenocuprate(I) mit polymeren Komplexanionen dar. 2D-Schicht-Halogenocuprate(I) und 3D-Gerüst-Halogenocuprate(I) wurden bisher wesentlich seltener beobachtet. In der Regel bestehen die eindimensionalen Polymere aus CuX_4 -Tetraedern, aber es sind auch Verbindungen bekannt, bei denen das Komplexanion vollständig aus trigonal planaren CuX_3 -Einheiten und linearen CuX_2 -Einheiten besteht ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), wie beispielsweise $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_3[\text{Cu}_7\text{Cl}_{10}]^{[13]}$, s. **Abb. 3.2.1**.

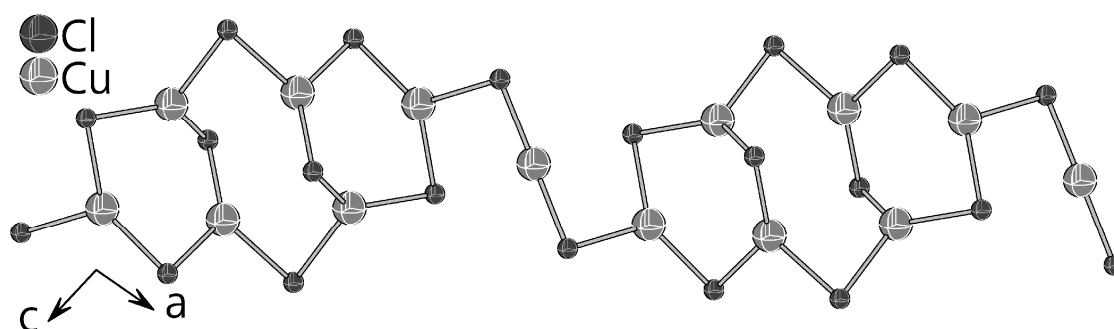


Abb. 3.2.1. Ausschnitt aus dem Polyanion in $[\text{NEt}_4]_3[\text{Cu}_7\text{Cl}_{10}]^{[13]}$

Sehr häufig ist hierbei die Verknüpfung über transständige Kanten, die zu einem Polymer der Zusammensetzung $\infty[\text{CuX}_2]^-$ führt. Es konnten bisher zwei Konformere dieses Polymers beobachtet werden. Zum einen eine gestreckte Kette ^[3,6,9,18,237-240], wie sie auch in der SiS_2 -Struktur^[45,241,242] beobachtet werden kann und zum anderen eine Kette, die an jeder zweiten Kantenverknüpfung abgewinkelt ist und dadurch im Zickzack verläuft^[3,243,244]. Zusätzlich zu Kanten- und Eckenverknüpfungen treten in *catena*-Iodocupraten(I) zum Teil auch Flächenverknüpfungen von vollbesetzten CuI_4 -Tetraedern auf, wodurch sehr kurze Abstände $d(\text{Cu}-\text{Cu})$ vorliegen, die den metallischen Abstand von $2.556 \text{ \AA}^{[195]}$ deutlich unterschreiten, s.

Kapitel 3.2.7.

Mit Ausnahme eines Bromocuprates(I) wurden im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich *catena*-Halogenocuprate(I) beobachtet, die einzig aus CuX_4 -Tetraedern ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) bestehen. Das erwähnte *catena*-Bromocuprat(I) besteht aus trigonalen CuBr_3 -Einheiten und CuBr_3N -Tetraedern, in welchen ein einfach protoniertes Dabco H^+ -Kation mit dem unprotonierten Stickstoffatom an das trigonal pyramidal durch Bromoliganden koordinierte Kupferatom koordiniert, wie in **Kapitel 3.2.4.** genauer beschrieben wird.

3. 2. 1. [DabcoH₂][Cu₂Cl₄]

Das 1,4-Diazoniumbicyclo[2.2.2]octan-*catena*-tetra- μ -chloro-dicuprat(I) [DabcoH₂][Cu₂Cl₄] (**12**) wurde in einer Hydrothermalsynthese in wässriger Kaliumchloridlösung bei 170°C und einer Reaktionszeit von 6 Stunden hergestellt. Als Edukte wurden Kupfer(I)chlorid und Dabcodi(hydrochlorid)^[162] eingesetzt und das Produkt bildete sich in Form langer farbloser stäbchenförmiger Kristalle. Die Verbindung war in allen Fällen mit Kristallen von [DabcoH₂][CuCl₃] (**1**) verunreinigt. **12** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P2₁/c* mit den Zellkonstanten $a = 6.4291(1)$ Å, $b = 13.9575(2)$ Å, $c = 12.0473(2)$ Å, $\beta = 115.372(2)^\circ$, $V = 1138.94(3)$ Å³ und $Z = 4$. Weitere Struktur- und Verfeinerungsdaten finden sich in **Tabelle 3.2.1.1.**

Tabelle 3.2.1.1. Struktur und Verfeinerungsdaten von **12**.

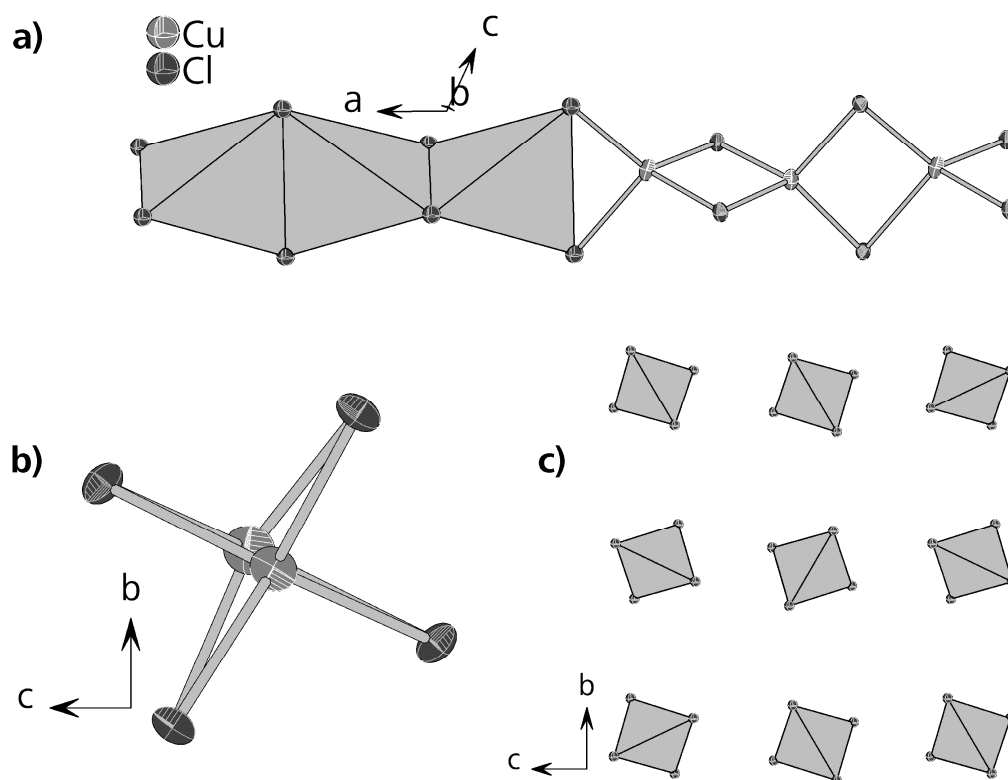
Summenformel	[N ₂ C ₆ H ₁₄][Cu ₂ Cl ₄]
Formelmasse M / gmol ⁻¹	383.07
Raumgruppe	<i>P2₁/c</i> (Nr. 14)
a / Å	6.4291(1)
b / Å	13.9575(2)
c / Å	12.0473(2)
β / °	115.372(1)
V / Å ³ , Z	1138.94(3), 4
Diffraktometer, T	Agilent Supernova, 123 K
Strahlung, λ / Å	Mo-K α , 0.71073
Dichte ρ_{calc} / gcm ⁻³	2.234
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ / mm ⁻¹	4.632
gemessene Reflexe	32138
unabhängige Reflexe [R_{int}]	3959 [0.0275]
Data/restraints/Parameter	3959 / 0 / 169
R -Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0185$, $wR_2 = 0.0427$
R -Werte (Alle Reflexe)	$R_1 = 0.0202$, $wR_2 = 0.0433$
GooF	1.078
$\Delta\rho_{\text{min}}$, $\Delta\rho_{\text{max}}$	-1.022, 0.573
Wichtungsparameter	$a = 0.0153$, $b = 0.7886$

12 enthält eindimensionale Polyanionen, die aus trans-kantenverknüpften CuCl₄-Tetraedern bestehen und parallel zu [1 0 0] verlaufen, s. **Abb. 3.2.1.1**. Die Abstände $d(\text{Cu-Cl})$ und $d(\text{Cu-Cu})$ sind in **Tabelle 3.2.1.2** wiedergegeben.

Tabelle 3.2.1.2. Bindungslängen im Polyanion von **12**.

Cu-Atom	Cl-Atom	d/ Å	Cu-Atom	Cl-Atom	d/ Å
Cu1	Cl1	2.348(1)	Cu2	Cl1	2.304(1)
	Cl2	2.377(1)		Cl2	2.431(1)
	Cl3	2.350(2)		Cl3	2.569(1)
	Cl4	2.384(1)		Cl4	2.290(1)
Cu1	...Cu2	3.208(1)			
	...Cu2#2	3.248(1)			

Die Polyanionenstränge in **12** sind an jeder zweiten Kantenverknüpfung abgewinkelt, wobei die Abwinklung mit einem Cu-Cl-Cl-Cu-Diederwinkel von 174° sehr schwach ausfällt und nur bei der Betrachtung des Polyanions parallel zur Strangrichtung zu erkennen ist, da hierbei die Kupferatome nicht auf Deckung stehen, s. **Abb. 3.2.1.1**.

**Abb. 3.2.1.1.** Polyanion in **12** in (a)) seitlicher Ansicht, (b)) paralleler Ansicht und (c)) Packung der Polyanionen.

Durch die geringe Abwinklung sind die Abstände $d(\text{Cu-Cu})$ innerhalb des Stranges nahezu gleich groß. Bei einem stark ausgeprägten Zickzackverlauf würden sich längere und kürzere Abstände abwechseln, wie in **Kapitel 3.2.3.** noch genauer beschrieben wird.

Die Ketten bilden in **12** eine verzerrt tetragonale Stabpackung aus. Um ein Polyanion sind

vier weitere Stränge quadratisch angeordnet wobei der Abstand zwischen den Schwerpunkten der Ketten zwischen 6.2 und 7.0 Å liegt. Die vier Polyanionen der nächsten Koordinationssphäre befinden sich in einem Abstand von 9.3 bis 9.6 Å, s. **Abb. 3.2.1.1**.

Beim Kation handelt es sich um ein zweifach protoniertes Dabcomolekül in einer gestaffelten Konformation mit N-C-C-N-Diederwinkeln, die von 16° bis 19° reichen. Analog zu Verbindung **1**, bei der das gleiche Kation in einer ekliptischen Konformation vorliegt, bildet auch das Kation in **12** mit beiden Ammoniumprotonen Wasserstoffbrückenbindungen zu den Chloroliganden des Polyanions aus, s. **Abb. 3.2.1.2**. Die H...Cl-Abstände (N...Cl-Abstände) betragen hierbei 2.304(1) und 2.570(1) Å (3.100(1) und 3.256(1) Å) bei N-H-Cl-Winkeln von 156 bzw. 137°, womit sie kürzer sind als die H...Cl-Abstände in **1**. Allerdings ist dabei zu bemerken, dass in **1** eine gegabelte Wasserstoffbrückenbindung von einem Ammoniumproton zu zwei Chloroliganden vorliegt.

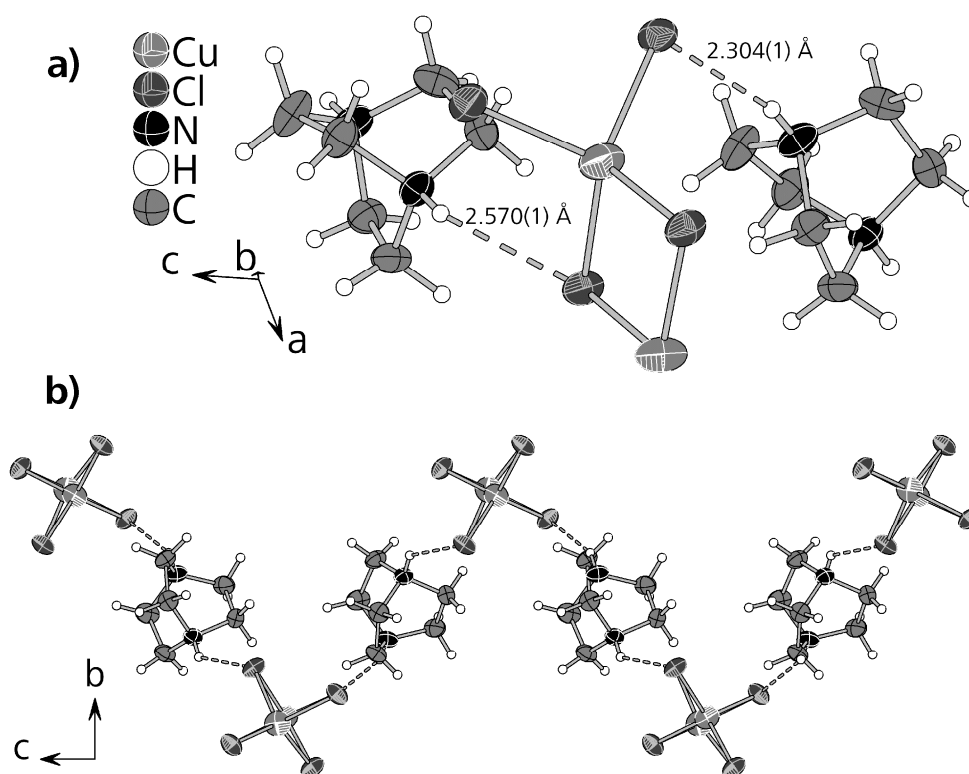


Abb. 3.2.1.2. (a) Einzelne H-Brückenbindungen in **12** und (b)) Ausschnitt aus der 2D-Zickzack-Struktur.

Ellipsoide repräsentieren 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Diese Bindungen führen in **12** dazu, dass jeweils zwei benachbarte Polyanionen über H-Brücken miteinander vernetzt werden und sich letztendlich eine 2D-Vernetzung der Komplexanionen ausbildet, die in Form einer im Zickzack gewellten Schichtstruktur vorliegt, s. **Abb. 3.2.1.2**. Die Einbeziehung der kürzesten C-H...Cl-Cu-Wasserstoffbrückenbindung mit einer Länge von 2.684(1) Å führt bereits zu einer weiteren Vernetzung der gewellten

Schichtstruktur zum 3D-Gerüst.

Wie am Anfang des Kapitels erwähnt, war es nicht möglich eine phasenreine Probe von **12** herzustellen, da sich immer **1** als nicht abtrennbares Nebenprodukt bildete. Aus diesem Grund konnten keine Lumineszenzdaten von **12** bestimmt werden, da das Emissionsverhalten der Produkte der starken blauen Emission von **1** entsprach.

3. 2. 2. [TmedaH₂][Cu₂X₄] (X = Cl, Br)

Das Tetramethylethylendiammonium-*catena*-tetra- μ -chloro-dicuprat(I) [TmedaH₂][Cu₂Cl₄] (**13**) und -*catena*-tetra- μ -bromo-dicuprat(I) [TmedaH₂][Cu₂Br₄] (**14**) wurden in Acetonitril in Solvothermalsynthesen bei 140 °C und einer Reaktionszeit von sieben Tagen hergestellt. Als Edukte wurden Kupfer(I)halogenide und die zugehörigen Tmedadi(hydrohalogenide)^[245,246] verwendet. Die beiden Verbindungen sind isotyp und kristallisieren monoklin in Form farbloser, nadelförmiger Kristalle in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit den Zellkonstanten $a = 7.520(4)$ Å, $b = 14.328(7)$ Å, $c = 12.683(6)$, $\beta = 93.89(3)^\circ$, $V = 1363(2)$ Å³ und $Z = 4$ (**13**) bzw. $a = 7.8204(5)$ Å, $b = 14.6422(8)$ Å, $c = 12.9819(6)$, $\beta = 93.835(3)^\circ$, $V = 1483.2(2)$ Å³ (**14**) und $Z = 4$. Weitere Struktur- und Verfeinerungsdaten sind in **Tabelle 3.2.2.1** wiedergegeben.

Tabelle 3.2.2.1. Struktur und Verfeinerungsdaten von **13** und **14**

Verbindung	[N ₂ C ₆ H ₁₈][Cu ₂ Cl ₄] (13)	[N ₂ C ₆ H ₁₈][Cu ₂ Br ₄] (14)
Formelmasse M/gmol^{-1}	387.10	564.94
Raumgruppe	- $P2_1/c$ (Nr. 14) -	
$a/\text{Å}$	7.4640(1)	7.7417(2)
$b/\text{Å}$	14.1778(2)	14.5887(5)
$c/\text{Å}$	12.5737(1)	12.8556(4)
$\beta/^\circ$	93.981(1)	94.247(3)
$V/\text{Å}^3$, Z	1327.38(3), 4	1447.94(8), 4
Diffraktometer, T	- Agilent Supernova, 123 K -	
Strahlung, $\lambda/\text{Å}$	- Mo-K α , 0.71073 -	
Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{gcm}^{-3}$	1.937	2.592
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	3.975	13.945
gemessene Reflexe	16083	9361
unabhängige Reflexe $[R_{\text{int}}]$	3261 [0.0281]	3941 [0.0287]
Daten/restraints/Parameter	3261 / 0 / 181	3941 / 0 / 181
R -Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0228$, $wR_2 = 0.0520$	$R_1 = 0.0288$, $wR_2 = 0.0547$
R -Werte (Alle Reflexe)	$R_1 = 0.0267$, $wR_2 = 0.0544$	$R_1 = 0.0406$, $wR_2 = 0.0591$
GooF	1.062	1.048
$\Delta\rho_{\text{min}}$, $\Delta\rho_{\text{max}}/\text{eÅ}^{-3}$	-0.659, 0.493	-0.801, 0.910
Wichtungsparameter	$a = 0.0200$, $b = 0.8504$	$a = 0.0191$, $b = 0.0554$

Analog zu **12** bestehen die Polyanionen aus trans-eckenverknüpften CuX₄-Tetraedern (X = Cl, Br). Die Stränge verlaufen parallel $[0\ 0\ 1]$ und bilden eine hexagonale Stabpackung aus. Die

Abstände zwischen den Schwerpunkten der Stränge liegen im Bereich von 7.5 bis 8.3 Å (**13**) und 7.7 bis 8.3 Å (**14**). Alle Ketten weisen die gleiche Orientierung auf. Wie bereits bei **12** beobachtet, sind auch in **13** und **14** die Polyanionen an jeder zweiten Kantenverknüpfung abgewinkelt, s. **Abb. 3.2.2.1**. Die Cu-Cl-Cl-Cu-Diederwinkel in **13** betragen hierbei 142° bei einem Winkel von 101° zwischen den sich annähernden Flächen der CuCl₄-Tetraeder. Die Cu-Br-Br-Cu-Diederwinkel in **14** betragen 143°, wobei die Winkel zwischen den sich annähernden Flächen der CuBr₄-Tetraeder bei 95° liegen. Die Abwinklung ist also wesentlich deutlicher als in **12**.

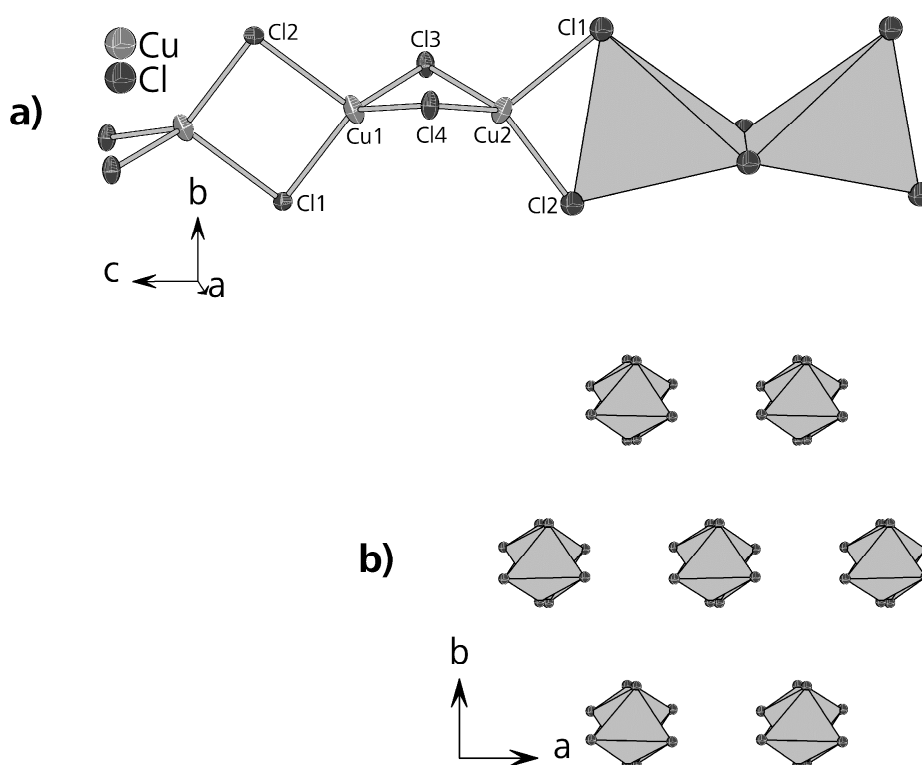


Abb. 3.2.2.1. Polyanion in **13** (a) in Seitenansicht und (b) Stabpackung der Anionen in paralleler Ansicht.

Die Ansicht parallel zum Strangverlauf zeigt, dass die Polyanionen zusätzlich zur Abwinklung auch leicht verdreht sind, da die Halogenoliganden an der Ober- und Unterseite nicht auf Deckung stehen, s. **Abb. 3.2.2.1.b**). Diese Verdrehung ist eine Folge von gerichteten Wechselwirkungen zwischen den Kationen und den Komplexanionenstränge, worauf an späterer Stelle noch näher eingegangen wird. Die auftretenden Bindungslängen $d(\text{Cu}-\text{X})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und Abstände $d(\text{Cu} \cdots \text{Cu})$ innerhalb der Polyanionen von **13** und **14** finden sich in **Tabelle 3.2.2.2**.

Tabelle 3.2.2.2. Bindungslängen $d(\text{Cu}-\text{X})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und Abstände $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ in **13** und **14**.

[TmedaH ₂][Cu ₂ Cl ₄] (13)			[TmedaH ₂][Cu ₂ Br ₄] (14)		
Bindung		$d/\text{\AA}$	Bindung		$d/\text{\AA}$
Cu1	-Cl1	2.322(1)	Cu1	-Br1	2.471(1)
	-Cl2	2.528(1)		-Br2	2.579(1)
	-Cl3	2.346(1)		-Br3	2.473(4)
	-Cl4	2.340(1)		-Br4	2.476(3)
Cu2	-Cl1	2.531(1)	Cu2	-Br1	2.591(1)
	-Cl2	2.322(1)		-Br2	2.468(1)
	-Cl3	2.354(1)		-Br3	2.466(3)
	-Cl4	2.348(1)		-Br4	2.469(4)
Abstand		$d/\text{\AA}$	Abstand		$d/\text{\AA}$
Cu1	$\cdots\text{Cu2}$	3.380(1)	Cu1	$\cdots\text{Cu2}$	3.440(1)
Cu1	$\cdots\text{Cu2\#2}$	2.924(1)	Cu1	$\cdots\text{Cu2\#2}$	3.040(1)

Die Abwinklung zur Zickzack-Kette zeigt sich bei beiden Verbindungen an den unterschiedlich großen Abständen $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$. Der Längenunterschied ist mit 0.40 Å in **13** bzw. 0.46 Å in **14** deutlich größer als bei **12**. Wie in **Kapitel 3.2.1.** erwähnt sind die Differenzen zwischen den Abständen ein Maß für die Abwinklung des Stranges. Die aufgeführten Längenunterschiede zeigen, dass das Polyanion deutlich im Zickzack verläuft.

Bei den Kationen handelt es sich um TmedaH₂-Dikationen. Analog zu **12** werden auch hier Wasserstoffbrückenbindungen zu den Halogenoliganden der Polyanionen ausgebildet, s. **Abb. 3.2.2.2.** Es sind allerdings nur die Halogenoliganden X1 und X2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) in derartige Bindungen involviert, die an den Kantenverknüpfungen des Polyanions ohne Abwinklung sitzen. Jeder dieser Halogenoliganden weist eine signifikant längere Bindung zu einem Kupferatom auf. Die Verlängerung beträgt ca. 0.2 Å bei **13** und 0.1 Å für **14**, was durch die unterschiedlichen Akzeptorqualitäten der Halogenoliganden verursacht wird. Diese ist beim Chloroliganden höher, da die Cu-Cl-Bindung deutlich polarer ist als die Cu-Br-Bindung, wodurch eine stärkere Wasserstoffbrückenbindung zustande kommt, die eine Cu-X-Bindung ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) im Chlorocuprat(I) deutlicher schwächt als dies beim Bromocuprat(I) der Fall ist. Die Abstände $d(\text{H}\cdots\text{X})$ und $d(\text{N}\cdots\text{X})$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) in **13** und **14** sind in **Tabelle 3.2.2.3** wiedergegeben.

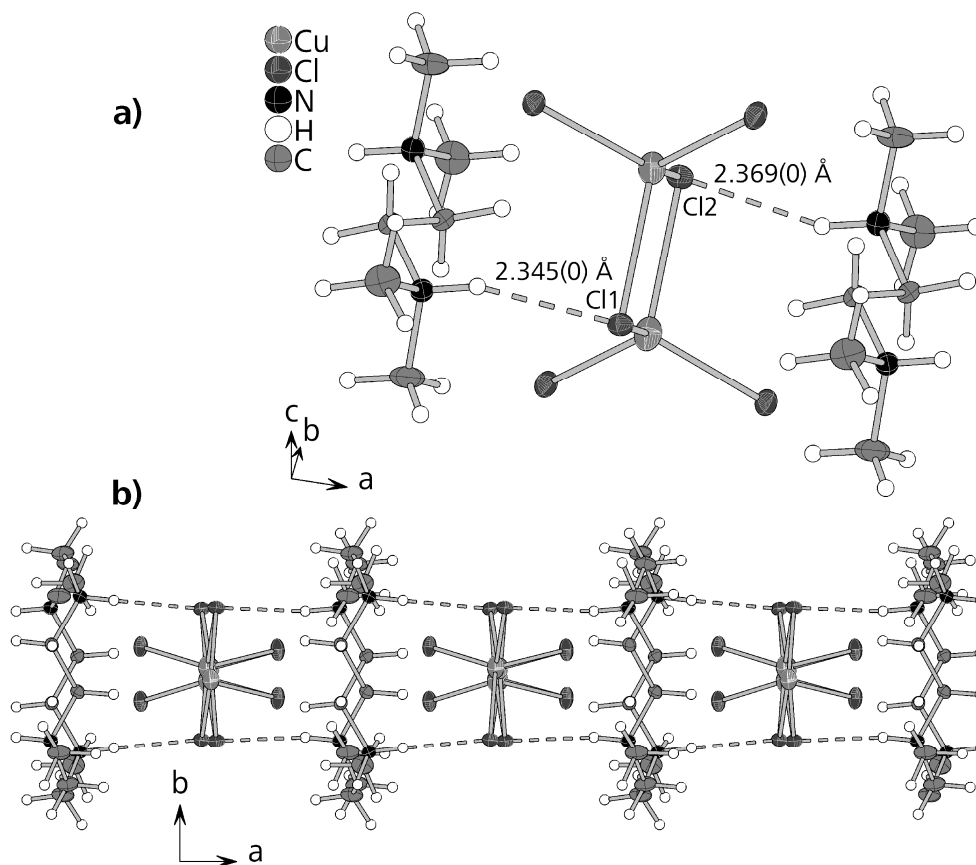
Tabelle 3.2.2.3. N-H \cdots X-Cu-Wasserstoffbrückenbindungen (X = Cl, Br) in **13** und **14**.

Bindung	$d(\text{H}\cdots\text{X})/\text{\AA}$	$d(\text{N}\cdots\text{X})/\text{\AA}$	Winkel N-H \cdots X/ $^\circ$
H1 \cdots Cl1	2.345(0)	3.183(0)	158
H2 \cdots Cl2	2.369(0)	3.212(0)	157
H1 \cdots Br1	2.564(2)	3.403(1)	151
H2 \cdots Br2	2.566(2)	3.373(1)	153

Es ist deutlich zu sehen, dass die Bindungslängen in **13** und **14** jeweils nahezu gleich lang sind, während die H \cdots Cl-Bindungen der DabcoH₂-Kationen in **12** einen Längenunterschied von mehr als 0.25 Å aufweisen. Dies rührt von der größeren konformativen Flexibilität des TmedaH₂-Kations her, da das Dabcomolekül durch die bityklische Struktur sehr starr ist.

Jedes Dikation in **13** und **14** bildet jeweils zwei N-H \cdots X-Cu-Wasserstoffbrückenbindungen (X = Cl, Br) aus, von denen jeweils eine auf jeweils einen der beiden benachbarten Polyanionenstränge ausgerichtet ist. Dadurch werden die eindimensionalen Stränge über die N-H \cdots X-Cu-Bindungen (X = Cl, Br) zu einer 2D-Schichtstruktur senkrecht zu [0 1 0] vernetzt, s.

Abb. 3.2.2.2. Diese beiden N-H \cdots X-Cu-Bindungen der Kationen sind, analog zu den N-H \cdots X-Wasserstoffbrücken (X = Cl, Br, I) in den Tmedadihydrohalogeniden, antiparallel ausgerichtet.^[245-247]

**Abb. 3.2.2.2.** (a) H-Brückenbindungen zum Polyanion und (b) 2D-Schichtstruktur durch H-Brücken in **13**.

Die Abbildung zeigt, dass die Verdrillung der Polyanionen eine Folge der Ausbildung von N-H...X-Cu-Wasserstoffbrückenbindungen ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) ist, da die Halogenoliganden, die an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind, in Richtung der Ammoniumprotonen ausgelenkt werden. Zusätzlich zu den sehr kurzen N-H...X-Cu-Wasserstoffbrückenbindungen findet sich noch eine Vielzahl von C-H...X-Cu-Wasserstoffbrückenbindungen in beiden Verbindungen ($X = \text{Cl}, \text{Br}$). Die kürzeste derartige Bindung in **13** mit einer Länge von 2.735(0) Å, die zwischen einem Wasserstoffatom einer Methylgruppe und dem Cl₂-Liganden gebildet wird, führt bereits zu einer Vernetzung der Schichtstruktur zum 3D-Gerüst. In **14** führt die kürzeste C-H...Br-Cu-Wasserstoffbrückenbindung mit einer Länge von 2.811(4) Å noch zu keiner weiteren Vernetzung, da sie zu dem Polyanion ausgebildet wird das bereits über eine N-H...Br-Cu-Wasserstoffbrückenbindung mit demselben Kation verbunden ist. Erst die Wasserstoffbrückenbindung, die durch das Wasserstoffatom der Methylgruppe des Kations ausgebildet wird und eine Länge von 2.873(1) Å aufweist, führt, genau wie bei **13**, zu einer Vernetzung zum 3D-Gerüst.

13 zeigt bei Raumtemperatur keine Emission bei Anregung mit UV-Licht. Beim Abkühlen auf 77 K wird jedoch eine intensive grüne Lumineszenz beobachtet mit dem Emissionsmaximum bei 510 nm und einer Halbwertsbreite von 55 nm, s. **Abb. 3.2.2.3**. **14** zeigt bei 300 K eine intensiv türkisfarbene Lumineszenz bei Anregung mit UV-Licht. Das Emissionsmaximum liegt bei 485 nm und die Emissionsbande weist eine Halbwertsbreite von 100 nm auf. Beim Abkühlen auf 77 K wird eine Rotverschiebung des Emissionsmaximums auf 495 nm sowie eine Verschmälerung der Halbwertsbreite auf 50 nm beobachtet, s. **Abb. 3.2.2.3**. Bei den Tieftemperaturemissionen der beiden Verbindungen fällt auf, dass das Emissionsmaximum des Chlorocuprates(I) gegenüber dem des Bromocuprates(I) um 15 nm rotverschoben ist, was durch die höhere Ligandenfeldstärke des Chloroliganden verursacht wird.^[71,83,84,87,88]

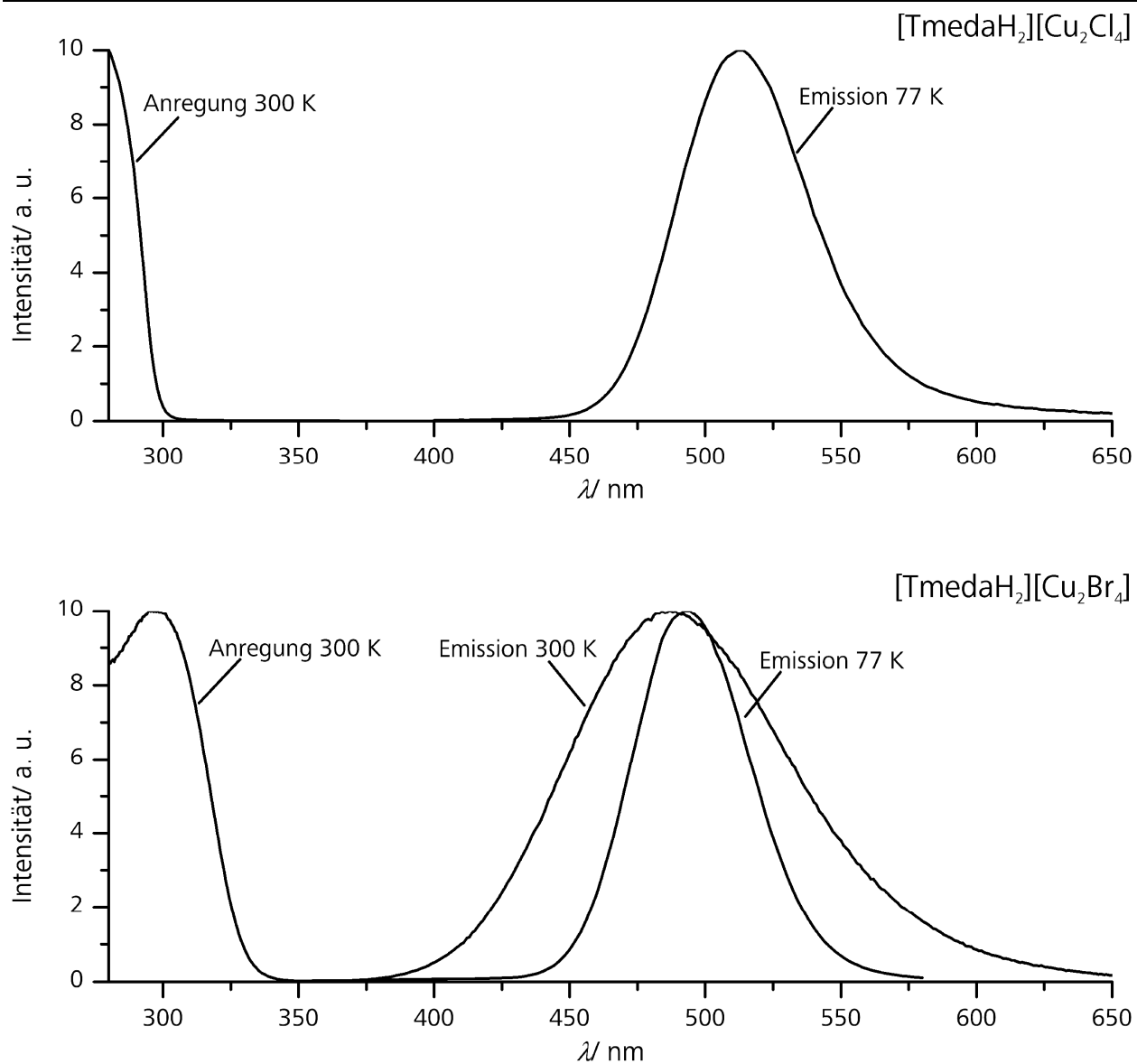


Abb. 3.2.2.3. Anregungs- und Emissionsspektren von **13** und **14**.

3. 2. 3. [DabcoMe₂][Cu₂X₄] (X = Br, I)

Die Dimethyldabco-catena-tetra- μ -halogeno-dicuprate(I) [DabcoMe₂][Cu₂Br₄] (**15**) und [DabcoMe₂][Cu₂I₄] (**16**) wurden in einer Solvothermalsynthese in Acetonitril hergestellt. Bei den Edukten handelte es sich um Kupfer(I)halogenide und Dabcodi(hydrobromid)^[149] bzw. Dabcodi(hydroiodid)monohydrat^[145]. Zusätzlich wurde ein Überschuss Methanol (2.5 Äquivalente bezogen auf das organische Edukt) als Methylierungsreagenz zugegeben. Die Reaktionszeiten betrugen 14 Tage bei 130 °C (**15**) bzw. 5 Tage bei 150 °C (**16**) und die Produkte entstanden in Form von farblosen plättchenförmigen (**15**) Kristallen und farblosen Stäbchen die miteinander zu längeren Stäben verwachsen waren (**16**). Die Synthesen können mit gleichem Resultat auch ohne Acetonitril in reinem Methanol durchgeführt werden. Die Struktur von **15** wurde bereits in der gleichnamigen Masterarbeit beschrieben.^[163] Aufgrund neuer photophysikalischer Daten und zur besseren Vergleichbarkeit sind die Daten der Verbindung in diesem Kapitel vollständig aufgeführt. Die Struktur von **16** wurde bereits von J.-J. Hou et al. publiziert.^[243] Die aufgeführten Daten stammen von im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen, da die hierbei gemessenen Einkristalldatensätze zu besseren *R*-Werten verfeinert werden konnten und bisher keine photophysikalischen Daten durch J.-J. Hou et al. veröffentlicht wurden.^[243] Beide Verbindungen kristallisieren monoklin. **15** kristallisiert in der Raumgruppe *P2₁/n* (Nr. 14) mit den Zellkonstanten (aus Pulverdaten bei 293 K) *a* = 9.169(4) Å, *b* = 10.916(6) Å, *c* = 15.349(6) Å, β = 93.93(2)°, *V* = 1533(1) Å³, *Z* = 4, während **16** in der Raumgruppe *P2₁* (Nr. 4) mit den Zellkonstanten *a* = 15.826(9) Å, *b* = 9.476(5) Å, *c* = 22.90(2) Å, β = 90.56(5)°, *V* = 3434(5) Å³ und *Z* = 8 kristallisiert. Bei dem Einkristall von **16** der für die Einkristallstrukturanalyse benutzt wurde handelte es sich um einen Mehrling. Die zweite Domäne ergibt sich aus der Hauptdomäne durch die Transformationsmatrix (1 0 0) (0 -1 0) (0 0 -1) (in Zeilen). Da es sich um eine azentrische Raumgruppe handelt waren beide oben genannte Domänen jeweils racemisch verzwillingt. Die Anteile der Domänen an der Gesamtstruktur waren hierbei 45.5% für die ursprüngliche Domäne und 5.6% für die zugehörige racemisch verzwilligte Domäne, bzw. 43.9% für die Domäne mit der oben angegebenen Transformationsmatrix und 5.0 % für die zugehörige racemisch verzwilligte Domäne. Weitere Struktur und Verfeinerungsdaten sind in **Tabelle 3.2.3.1** wiedergegeben. Da **16** als Inversionszwilling verfeinert wurde ist kein Flack-Parameter angegeben.

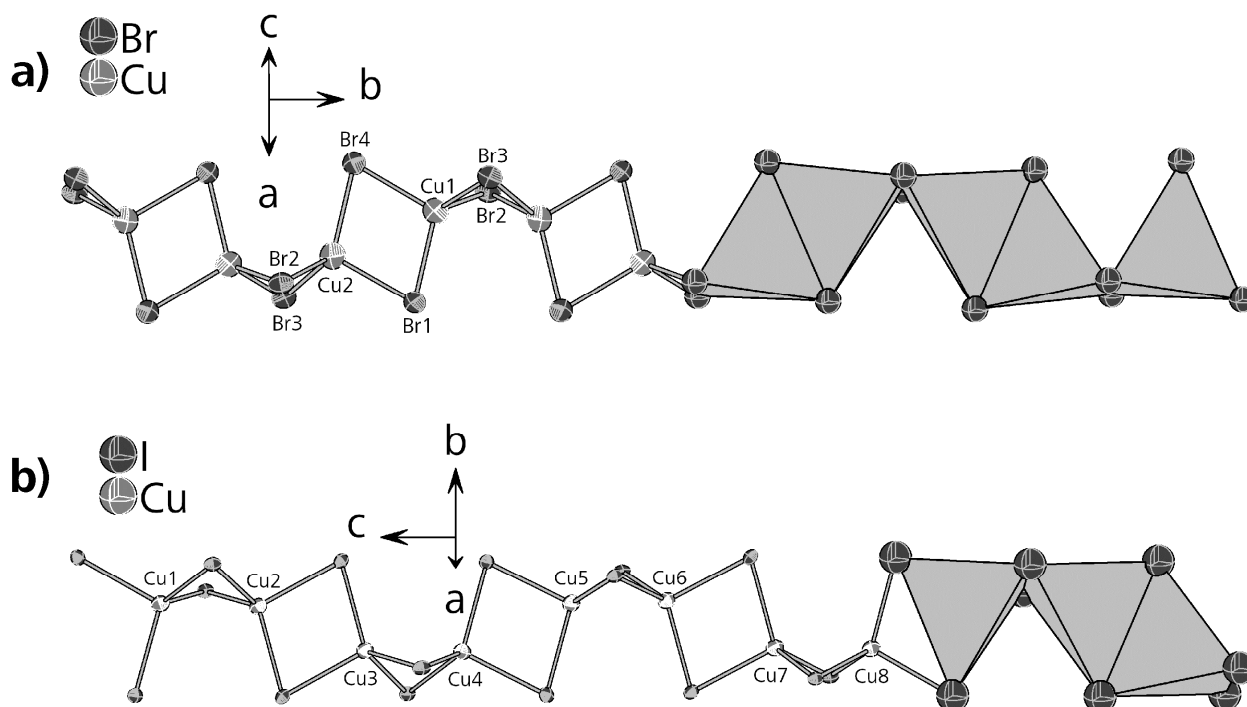
Tabelle 3.2.3.1. Struktur und Verfeinerungsdaten von **15** und **16**

Verbindung	[N ₂ C ₈ H ₁₈][Cu ₂ Br ₄] (15)	[N ₂ C ₈ H ₁₈][Cu ₂ I ₄] (16)
Formelmass <i>M</i> / g mol ⁻¹	588.96	776.92
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> (Nr. 14)	<i>P</i> 2 ₁ (Nr. 4)
<i>a</i> / Å	9.169(4)	15.8121(2)
<i>b</i> / Å	10.916(6)	9.4130(1)
<i>c</i> / Å	15.349(6)	22.9117(3)
β / °	93.93(2)	90.011(1)
<i>V</i> / Å ³ , <i>Z</i>	1532(1), 4	3410.16(7), 8
Diffraktometer, <i>T</i>	STOE IPDS I, 293 K	Oxford Gemini, 123 K
Strahlung, λ / Å	Mo-K α , 0.71073	Mo-K α , 0.71073
Dichte ρ_{calc} / g cm ⁻³	2.552	3.027
Absorptionskoeffizient μ (Mo-K α)/ mm ⁻¹	13.180	9.717
gemessene Reflexe	14858	21747
unabhängige Reflexe [<i>R</i> _{int}]	2255 [0.0559]	14978 [0.0273]
Data/restraints/Parameter	2255 / 0 / 199	14978 / 1 / 388
<i>R</i> -Werte (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0294, <i>wR</i> ₂ = 0.0640	<i>R</i> ₁ = 0.0337, <i>wR</i> ₂ = 0.0756
<i>R</i> -Werte (Alle Reflexe)	<i>R</i> ₁ = 0.0396, <i>wR</i> ₂ = 0.0669	<i>R</i> ₁ = 0.0340, <i>wR</i> ₂ = 0.0759
GooF	1.024	1.038
$\Delta\rho_{\text{min}}$, $\Delta\rho_{\text{max}}$	-0.381, 0.715	-1.029, 1.069
Wichtungsparameter	<i>a</i> = 0.0412, <i>b</i> = 0	<i>a</i> = 0.0302, <i>b</i> = 0

Die anionischen Kupfer(I)halogenid-Stränge bestehen genau wie bei **12**, **13** und **14** ausschließlich aus trans-kantenverknüpften CuX₄-Tetraedern (X = Br, I). Die Bindungslängen *d*(Cu-X) und die Abstände *d*(Cu...Cu) sind in **Tabelle 3.2.3.2** wiedergegeben. Die Stränge sind an jeder Verknüpfung abgewinkelt, allerdings wechseln sich verhältnismäßig geringfügige und sehr starke Abwinklungen ab, wodurch sich eine Zickzack-Kette bildet. Auf die starke Abwinklung wird an späterer Stelle noch genauer eingegangen. In **15** und **16** ist diese im Vergleich zu **12**, **13**, **14** und allen anderen Verbindungen mit einem ähnlichen Polyanion sehr groß, s. **Abb. 3.2.3.1**.

Tabelle 3.2.3.2. Abstände $d(\text{Cu-I})$ und $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ in den Polyanionen von **15** und **16**.

15			Cu4	I7	2.660(2)
Cu-Atom	Br-Atom	$d/\text{\AA}$		I8	2.655(2)
Cu1	Br1	2.49(2)		I9	2.654(2)
	Br2	2.54(2)	Cu5	I8	2.646(2)
	Br3	2.54(1)		I9	2.652(2)
	Br4	2.494(7)		I10	2.672(2)
Cu2	Br1	2.500(7)		I11	2.683(2)
	Br2	2.57(2)	Cu6	I10	2.679(2)
	Br3	2.54(1)		I11	2.662(2)
	Br4	2.50(3)		I12	2.645(2)
Cu-Atom	Cu-Atom	$d/\text{\AA}$		I13	2.652(2)
Cu1	Cu2	2.970(5)	Cu7	I12	2.654(2)
	Cu2#2	2.741(2)		I13	2.651(2)
16				I14	2.653(2)
Cu-Atom	I-Atom	$d/\text{\AA}$		I15	2.681(2)
Cu1	I16	2.659(2)	Cu8	I14	2.672(2)
	I1	2.659(2)		I15	2.673(2)
	I2	2.665(2)		I16	2.659(2)
	I3	2.665(2)		I1	2.655(2)
Cu2	I2	2.675(2)	Cu-Atom	Cu-Atom	$d/\text{\AA}$
	I3	2.701(2)	Cu1	Cu2	2.742(2)
	I4	2.655(2)		Cu8	3.257(3)
	I5	2.663(2)	Cu2	Cu3	3.246(3)
Cu3	I4	2.661(2)	Cu3	Cu4	2.732(3)
	I5	2.643(2)	Cu4	Cu5	3.352(3)
	I6	2.706(2)	Cu5	Cu6	2.679(2)
	I7	2.667(2)	Cu6	Cu7	3.309(3)
Cu4	I6	2.680(2)	Cu7	Cu8	2.706(3)

Abb.3.2.3.1. Polyanionen (a)) in **15** und (b)) in **16**.

Bei **15** zeigen alle weniger stark abgeknickten Kantenverknüpfungen eine Abwinklung mit einem Cu-Br-Br-Cu-Diederwinkel von 4° . Bei **16** weisen diese Kantenverknüpfungen ebenfalls eine Abwinklung auf, aber hier variieren die Cu-I-I-Cu-Diederwinkel zwischen 1 und 10° . Der Mittelwert beträgt 6° . Die Stränge in **15** verlaufen parallel $[0\ 1\ 0]$, während sie in **16** parallel $[0\ 0\ 1]$ verlaufen. Alle Stränge in **15** zeigen die gleiche Orientierung und nehmen bei Betrachtung parallel zur Strangrichtung eine geringfügig gestaffelte Konformation ein, die bei Betrachtung senkrecht zur Strangrichtung nicht zu bemerken ist. Bei **16** liegen zwei Orientierungen vor, die eine ABAB Stapelung parallel $[1\ 0\ 0]$ und eine deutlich sichtbare gestaffelte Konformation parallel zum Strangverlauf aufweisen, s. **Abb. 3.2.3.2**. Die Konformation ist eine Folge der variablen leichten Abwinklung der schwächer abgeknickten Kantenverknüpfungen bei **16** im Gegensatz zur konstanten Abwinklung bei **15**. In beiden Verbindungen bilden die Stränge eine hexagonale Stabpackung aus, s. **Abb. 3.2.3.2**. Die Abstände zwischen den Schwerpunkten der Stränge liegen zwischen 8.6 und $9.5\ \text{\AA}$ (**15**) bzw. zwischen 8.9 und $9.5\ \text{\AA}$ (**16**).

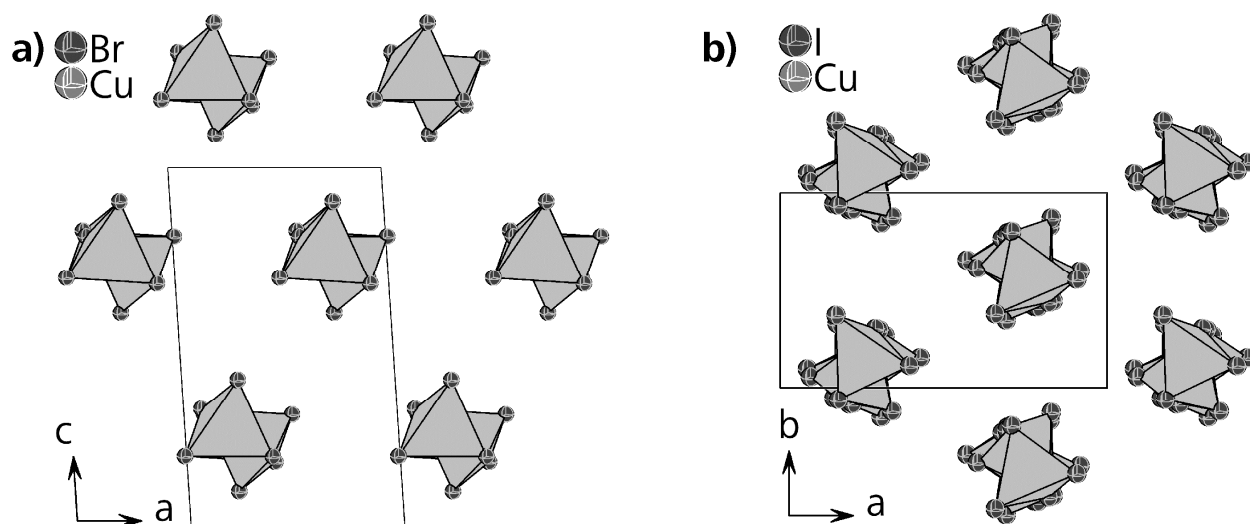


Abb.3.2.3.2. Packung der Polyanionen (a)) in **15** und (b)) in **16**.

Bei Betrachtung der Zellparameter der beiden Verbindungen fällt auf, dass **16** ein doppelt so großes Zellvolumen bei nur halb so vielen Symmetrieelementen wie bei **15** aufweist. Dies resultiert aus der Verdopplung der Elementarzellenachse parallel zur Richtung des Strangverlaufs, während die anderen Achsen, unter Berücksichtigung der Verlängerung der Cu-I-Bindungen in **16** gegenüber den Cu-Br-Bindungen in **15**, gleich bleiben. Diese Verdopplung kommt durch die deutlich gestaffelte Konformation des Polyanions zustande, da es zusätzlich zur Abwinklung an jeder zweiten Kantenverknüpfung, die auch bei **15** auftritt, auch noch variable Abwinklungen an den anderen Kantenverknüpfungen aufweist, während diese bei **15** immer gleich groß sind.

Es wurden bereits mehrfach Bromo- und Iodocuprate(I) beobachtet, deren Ketten aus trans-kantenverknüpften CuX_4 -Tetraedern ($X = \text{Br}, \text{I}$) bestehen, welche an jeder zweiten Kantenverknüpfung deutlich abgewinkelt sind. Es existiert ein Bromocuprat(I) welches mit dem N-Allylchinoliniumkation gebildet wird,^[244] sowie zwei Iodocuprate(I) die Ammonium- oder Rubidiumhydrate als Kationen enthalten.^[3] Ebenso tritt dieses Polyanion in **12**, **13** und **14** auf, auch wenn die Abwinklung in **12** im Vergleich sehr gering ausfällt. Des Weiteren existiert eine inverse Struktur in den frühen Lanthanidnitridtelluriden $M_4\text{N}_2\text{Te}_3$ ($M = \text{La-Nd}$), bei der ein Nitridanion in der Tetraedermitte von vier Lanthanidkationen umgeben ist.^[248] Diese Verbindungen unterscheiden sich allerdings signifikant hinsichtlich der Stärke der Abwinklung von **15** und **16**, was sich vor allem an der großen Spanne der Abstände $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$, den Cu-X-X-Cu-Diederwinkeln an der abgewinkelten Kantenverknüpfung sowie am Vergleich zwischen den Abständen $d(\text{X}\cdots\text{X})$ innerhalb der CuX_4 -Tetraeder und zwischen benachbarten Tetraedern zeigt, s. **Tabelle 3.2.3.3**. Die Werte von **12** sind aufgrund der minimalen Abwinklung des Polyanions in der Verbindung nicht aufgeführt. Bei $\text{La}_4\text{N}_2\text{Te}_3$,

3. 2. catena-Halogenocuprate(I)

repräsentativ für die anderen Lanthanidnitridtelluride, handelt es sich bei den relevanten Größen um die Abstände $d(\text{N}\cdots\text{N})$, die N-La-La-N-Diederwinkel und die Abstände $d(\text{La}\cdots\text{La})$ innerhalb der NLa_4 -Tetraeder und zwischen den benachbarten Tetraedern. In **Abb. 3.2.3.3** sind die, in **Tabelle 3.2.3.3** wiedergegebenen, Winkel und Abstände gezeigt.

Tabelle 3.2.3.3. Struktur der $[\text{Cu}_2\text{X}_4]^{2-}_n$ - und $[\text{N}_2\text{RE}_4]^{6+}_n$ -Ketten.^[3,244,248] ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$; $\text{RE} = \text{La} - \text{Nd}$)

Verbindung / Kation	$d(\text{Cu}-\text{X})/\text{\AA}$	$d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})/\text{\AA}$	$\angle (\text{X}-\text{Cu}-\text{X})/^\circ$	$\angle (\text{Cu}-\text{X}-\text{X}-\text{Cu})/^\circ$	$d(\text{X}\cdots\text{X}^b)/\text{\AA}$ intra	$d(\text{X}\cdots\text{X}^c)/\text{\AA}$ inter
15	2.494(7) - 2.54(2)	2.741(2) - 2.970(5)	104 - 115	119	3.99(5) - 4.346(5)	3.874(2)
16	2.643(2) - 2.683(2)	2.679(2) - 3.352(3)	101 - 121	117 - 120	4.099(2) - 4.624(2)	4.059(2) - 4.139(2)
NH_4^+	2.631(2) - 2.697(2)	2.809(3) - 3.102(3)	106 - 117	132 - 160	4.263(1) - 4.496(1)	4.424(1)
Rb^+	2.628(3) - 2.715(3)	2.897(3) - 3.098(3)	107 - 118	133 - 157	4.281(2) - 4.518(2)	4.511(2)
13 / TmedaH_2^{2+}	2.322(1) - 2.528(1)	2.924(1) - 3.380(1)	92 - 126	142	3.479(1) - 4.173(1)	5.705(1)
14 / TmedaH_2^{2+}	2.468(1) - 2.591(1)	3.040(1) - 3.440(1)	94 - 123	142	3.705(1) - 4.357(4)	5.652(1)
N-allyl- chinolinium	2.50(2) - 2.623(1)	3.305(2) - 3.620(2)	91 - 124	155	3.649(1) - 4.42(2)	6.243(2)
$\text{La}_4\text{N}_2\text{Te}_3$	2.337(5) - 2.409(5)	3.029(7) - 3.106(7)	96 - 118	146	3.525(1) - 4.070(1)	4.718(1)

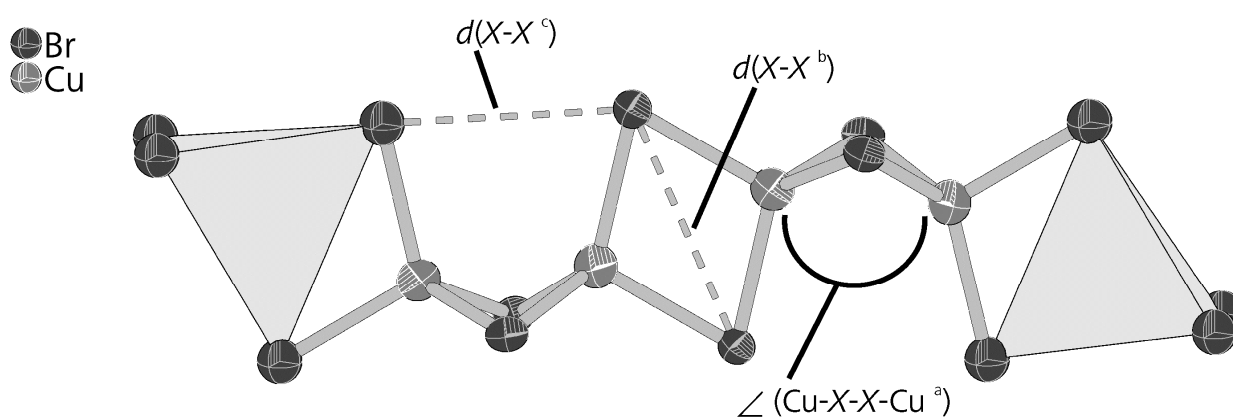
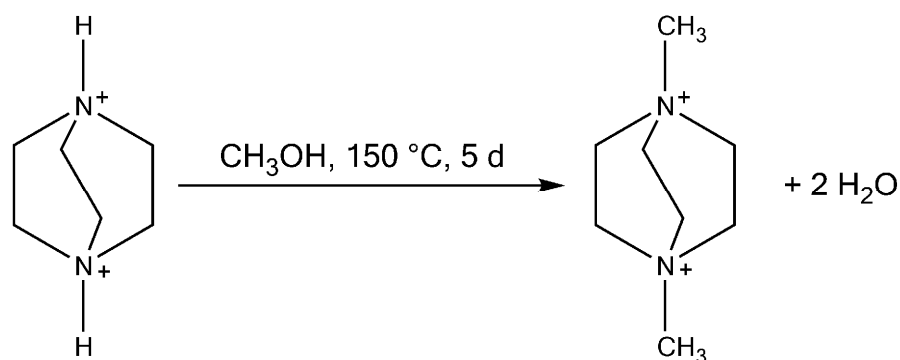


Abb. 3.2.3.3. Strangfragment aus **15**, die Beschriftungen entsprechen den Kategorien aus **Tabelle 3.2.3.3**.

Alle in **15** beobachteten Abstände $d(\text{Br}\cdots\text{Br})$ innerhalb eines CuBr_4 -Tetraeders sind länger als die Abstände $d(\text{Br}\cdots\text{Br})$ zwischen den Bromoliganden, welche sich durch die Abwinklung der Kante aneinander annähern. In **16** werden Abstände $d(\text{I}\cdots\text{I})$ innerhalb der CuI_4 -Tetraeder

beobachtet, die kürzer sind als der Abstand $d(I \cdots I)$ von 4.139(0) Å zwischen den, sich durch die Abwinklung der verbrückenden Kante aneinander annähernden, Iodoliganden. Im Durchschnitt sind die stark verkürzten Abstände $d(I \cdots I)$ zwischen den zwei benachbarten Tetraedern bei **16** jedoch kürzer als die Abstände innerhalb der einzelnen Tetraeder. Die entsprechenden Abstände in den Ammonium- und Rubidiumhydratiodocupraten(I)^[3] verhalten sich ähnlich wie die in **16**, wobei jedoch die Mehrzahl der Abstände zwischen den benachbarten Tetraedern an den abgewinkelten Kanten länger ist als die Abstände innerhalb der CuI_4 -Tetraeder. Bei der N-Allylchinoliniumverbindung^[244] und den Lanthanidnitridtelluriden^[248] ist die Abwinklung wesentlich geringer als bei **15** und **16**, s. **Tabelle 3.2.3.3**. Die Abwinklung verursacht außerdem auch eine Annäherung der Kupferatome in den CuX_4 -Tetraedern ($X = Br, I$) aneinander. Diese nehmen dadurch Abstände von 2.741(2) Å (**15**) bzw. von 2.679(0) Å bis 2.742(0) Å ein (**16**), die dem Abstand $d(Cu-Cu)$ in elementarem Kupfer von 2.556 Å^[195] bereits sehr nahe kommen.

Bei den Kationen in **15** und **16** handelt es sich um zweifach methylierte Dabcomoleküle, deren Methylierung in situ durch Methanol erfolgt, s. **Schema 3.2.3.1**. Die Methylierung erfolgt bei **15** bei deutlich niedrigeren Temperaturen als bei **16**, was darauf zurückzuführen ist, dass das Kation bei **16** im Edukt als Monohydrat vorliegt und dadurch eine geringere Löslichkeit im organischen Medium aufweist.



Schema 3.2.3.1. Zweifache Methylierung von Dabco durch Methanol bei **16**.

Es ist bekannt, dass Dabco bei hohen Drücken von Methanol methyliert werden kann.^[68,243] Ebenso finden sich Beispiele für Methylierungen anderer Amine unter solvothermalen Bedingungen durch Methanol.^[31,67] Die Dimethyldabcomoleküle nehmen Positionen auf den abgeflachten Seiten der abgewinkelten Kanten der Halogenocuprat(I)stränge ein. Der Platzbedarf der Kationen entspricht hierbei nahezu exakt der zur Verfügung stehenden Fläche, s. **Abb. 3.2.3.4**. Es fällt auf, dass die Kationen in **15** alle die gleiche Orientierung aufweisen, bei welcher die N-N-Achse von der Richtung des Strangverlaufs abweicht. In **16**

3. 2. catena-Halogenocuprate(I)

liegen die Kationen oberhalb und unterhalb eines Stranges jeweils in zwei unterschiedlichen Orientierungen vor. Je ein Kation weist eine Ausrichtung der N-N-Achse auf, die fast parallel zum Strangverlauf ist, während die N-N-Achse der anderen Kationen von der Richtung des Strangverlaufs abweicht. Die Abweichung dieser zuletzt genannten Kationen in **16** ist etwas stärker als die der Kationen in **15**, s. **Abb. 3.2.3.4**.

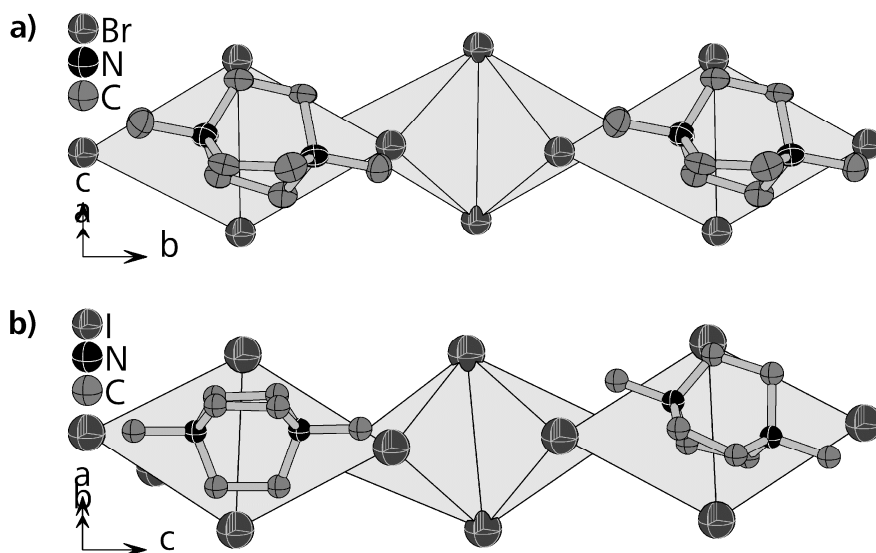


Abb. 3.2.3.4. Orientierung der Kationen (a) in **15** und (b) in **16** relativ zum Verlauf der Polyanionen.
H-Atome sind nicht gezeigt.

Der bizyklische Grundkörper der Dabcomoleküle liegt in **15** und **16** in einer gestaffelten Konformation vor. Die N-C-C-N-Diederwinkel liegen in **15** zwischen 15 und 17°. In **16** liegen die N-C-C-N-Diederwinkel der Kationen, welche nahezu parallel zum Strangverlauf ausgerichtet sind zwischen 0,8 und 5° und diejenigen der anderen Kationen zwischen 10 und 16°. Wie bereits in der Einleitung erwähnt hat die Größe und Ladungsdichte der Kationen einen großen Einfluss auf die Größe und Gestalt des Komplexanions.^[1,10] In **15** und **16** zeigt sich dieser Einfluss sehr deutlich, da der Platz, der von den Anionen eingenommen wird, genau dem Platz entspricht, der durch die Abwinklung des Halogenocuprat(I)komplexes zur Verfügung gestellt wird. Bei *catena*-Halogenocupraten(I) müssen zusätzlich die Translationsperioden der anionischen und kationischen Ladungen übereinstimmen, um die Elektroneutralität zu gewährleisten.^[249] Dies ist in **15** und **16** absolut der Fall, da jeder abgeflachten Außenfläche der abgewinkelten Kantenverknüpfungen, die einer Cu₂X₄-Einheit (X = Br, I) entspricht, ein diskretes Kation zugeordnet werden kann, s. **Abb. 3.2.3.4**. Durch die vorliegende Anordnung wird außerdem die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Kation und Anion maximiert.

Die Kationen bilden zahlreiche C-H...X-Cu-Wasserstoffbrückenbindungen (X = Br, I) zu den

Anionen aus. Bei **15** liegen die kürzesten C-H...Br-Cu-Bindungen bei 2.78(2) Å ohne die Polyanionen weiter zu vernetzen. Die nächstlängeren Kontakte bei 2.822(1) Å verursachen bereits eine Vernetzung der Polyanionen entlang [1 0 1] zu einer 2D-Schichtstruktur, s. **Abb. 3.2.3.5**. Ab einem Abstand $d(\text{H}\cdots\text{Br})$ von 2.89(3) Å erfolgt eine weitere Vernetzung zur 3D-Gerüststruktur. Bei **16** liegen die kürzesten C-H...I-Cu-Kontakte bei 2.889(1) Å und 2.893(1) Å. Eine Vernetzung der Polyanionen erfolgt erst durch zwei Bindungen mit einer Länge von 2.938(1) Å. Es erfolgt sofort die Bildung eines 3D-Gerüsts ohne vorherige 2D-Verbrückung.

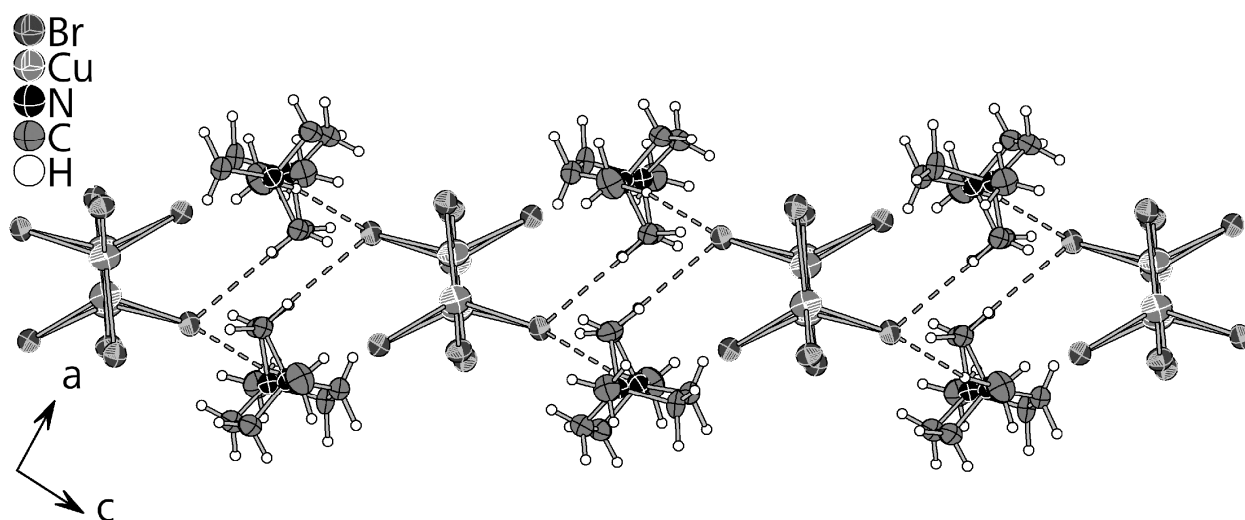


Abb. 3.2.3.5. 2D-Vernetzung der Polyanionen durch C-H...Br-Cu-Bindungen in **15**.

15 und **16** zeigen deutliche Lumineszenz bei Anregung mit UV-Licht. **15** hat eine gelbgrüne Emission bei 300 K mit dem Emissionsmaximum bei 550 nm, die bei Abkühlung auf 77 K einer Rotverschiebung von 25 nm unterworfen ist und somit in einem Emissionsmaximum bei 575 nm resultiert. **16** weist eine blaugrüne Emission mit dem Emissionsmaximum bei 505 nm bei 300 K auf. Beim Abkühlen auf 77 K wird das Emissionsmaximum um 5 nm auf 500 nm ohne signifikante Farbveränderung blauverschoben, s. **Abb. 3.2.3.6**. Die Banden von **15** sind gegenüber denjenigen von **16** rotverschoben. Dieser Effekt kommt durch die unterschiedliche Ligandenfeldstärke von Bromo- und Iodoliganden zu Stande und konnte bereits mehrfach beobachtet werden.^[71,83,84,87,88] Beide Verbindungen zeigen eine deutliche Verschmälerung der Emissionsbande beim Abkühlen auf Flüssigstickstofftemperatur. Effekte wie die Verschiebung des Emissionsmaximums bei Temperaturveränderungen können über temperaturbedingte Veränderungen der Gitterkonstanten erklärt werden. Hierbei handelt es sich meist um Verkürzungen der Achslängen durch die Abnahme der thermischen Schwingungen der Atome, wodurch die Bindungslängen verkürzt werden. Bei **16** kann beim Abkühlen von 293 K auf 123 K eine Verkürzung der Abstände $d(\text{Cu-Cu})$ um 0.05 bis 0.15 Å

3. 2. catena-Halogenocuprate(I)

und eine Verkürzung der Abstände $d(\text{Cu-I})$ um 0.03 bis 0.04 Å beobachtet werden. Die Veränderung der Abstände $d(\text{Cu-Cu})$ hat lediglich einen geringen Einfluss auf die Emissionseigenschaften. DFT-Rechnungen für zweikernige Kupfer(I)cluster zeigen, dass sich diese Eigenschaften erst bei hypothetischen Abständen kleiner als 1.5 Å signifikant verändern.^[250] Die kürzesten bisher in Halogenocupraten(I) beobachteten Abstände $d(\text{Cu-Cu})$ treten in *catena*-Iodocupraten(I) mit Tetraederflächenverknüpfung auf und liegen knapp unterhalb von 2.45 Å.^[4] Die Veränderungen der Abstände $d(\text{Cu-I})$ sind für die Veränderung von Emissionseigenschaften von größerer Bedeutung, da sich mit diesen Abständen auch das Ligandenfeld um die Kupferatome verändert.

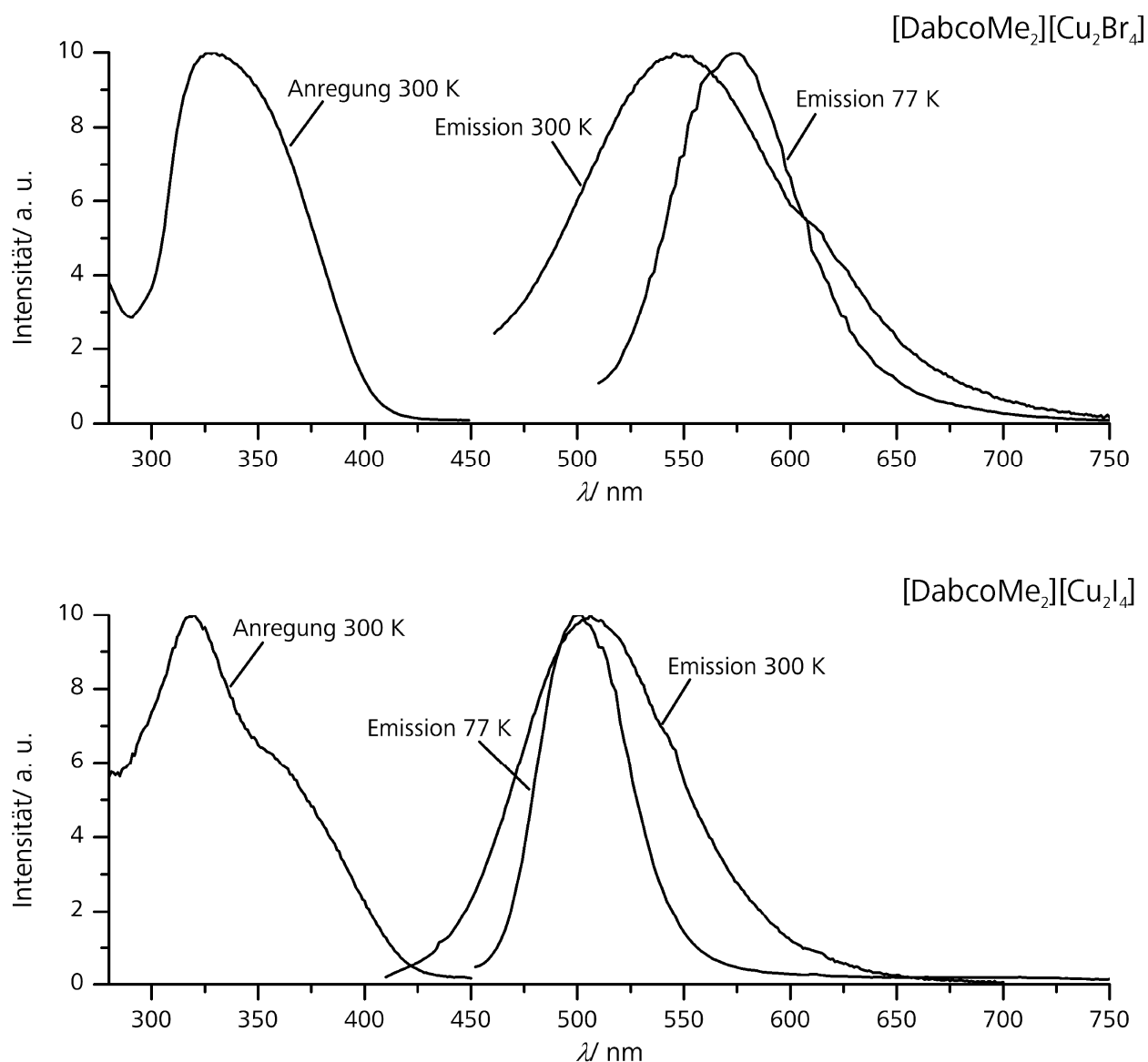


Abb. 3.2.3.6. Anregungs- und Emissionsspektren von **15** und **16**.

Die Anregungsspektren von **15** und **16** weisen jeweils ein Minimum knapp unterhalb von 300 nm auf. Die Zuordnung der Emissionen zu konkreten Elektronenübergangsprozessen ist

in Fall von *catena*-Halogenocupraten(I) schwierig, da bisher keine quantenchemischen Rechnungen zu diesen Verbindungen durchgeführt wurden und Bandstrukturrechnungen durch die große Zahl der Parameter, die durch die große Zahl an Atomen in der asymmetrischen Einheit bedingt sind, einen sehr hohen Zeit- und Rechenaufwand bedeuten, der nur mit einer hohen Rechenkapazität zu bewältigen ist. Es wurde versucht die Bandstruktur von **15** ohne eine zusätzlich rechenaufwändige Geometrieoptimierung ohne einen Hochleistungscluster zu berechnen aber die Rechnung brach nach einem Rechenzyklus ab. Eine entsprechende Rechnung für **16** ist wenig sinnvoll, da die Zahl der Parameter durch die niedrigere Symmetrie und die größere Elementarzelle um ein Vielfaches höher ist. Werden zwei benachbarte CuBr_4 -Tetraeder als isolierter, zweikerniger Cluster betrachtet, s. **Abb. 3.2.3.7**, so zeigen quantenchemische Rechnungen, dass es sich bei **15** bei den Atomorbitalanteilen an den HOMOs um $4p$ -Orbitale der Bromatome und um $3d$ -Orbitale der Kupferatome handelt, während das LUMO überwiegend durch $4s$ - und $4p$ -Orbitale der Kupferatome gebildet wird. Die beteiligten Orbitale entsprechen folglich sehr genau denjenigen, die auch bei den, im Rahmen dieser Arbeit untersuchten, isolierten Clustern für die intensiven Emissionen verantwortlich sind, vgl. **Kapitel 3.1**. Es können zwei unterschiedliche Segmente - ein Abgewinkeltes und ein Gestrecktes - definiert werden, s. **Abb. 3.2.3.7**. Diese überlappen miteinander und sind auf unterschiedliche Weise an den auftretenden Emissionen beteiligt wie an späterer Stelle noch genauer erläutert wird. Eine ähnliche Herangehensweise wurde benutzt um das Emissionsverhalten von kettenförmigen Cyanocupraten(I) zu analysieren.^[251]

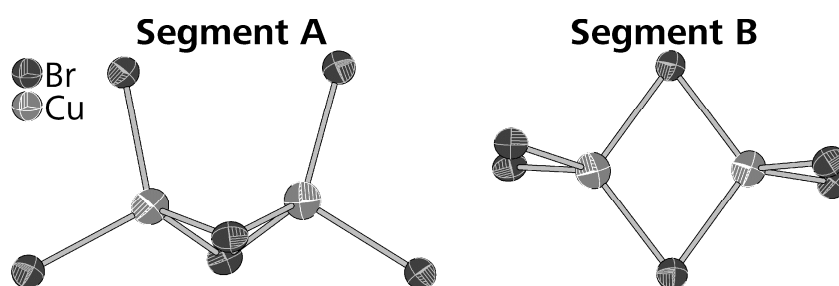


Abb. 3.2.3.7. Gewinkeltes und gestrecktes Segment in **15**.

Zusätzlich zu den Verschiebungen des Emissionsmaximums bei Veränderung der Temperatur zeigt **15** eine deutliche Veränderung der Fluoreszenzlebensdauer. Bei tiefen Temperaturen sind die Abklingzeiten über einen großen Bereich, mit einer Weite von 50 bis 100 K, konstant bei relativ hohen Werten von $185 \mu\text{s}$. Bei höheren Temperaturen sinken die Abklingzeiten kontinuierlich bis auf einen Wert von $85 \mu\text{s}$ bei 300 K, s. **Abb. 3.2.3.8**.

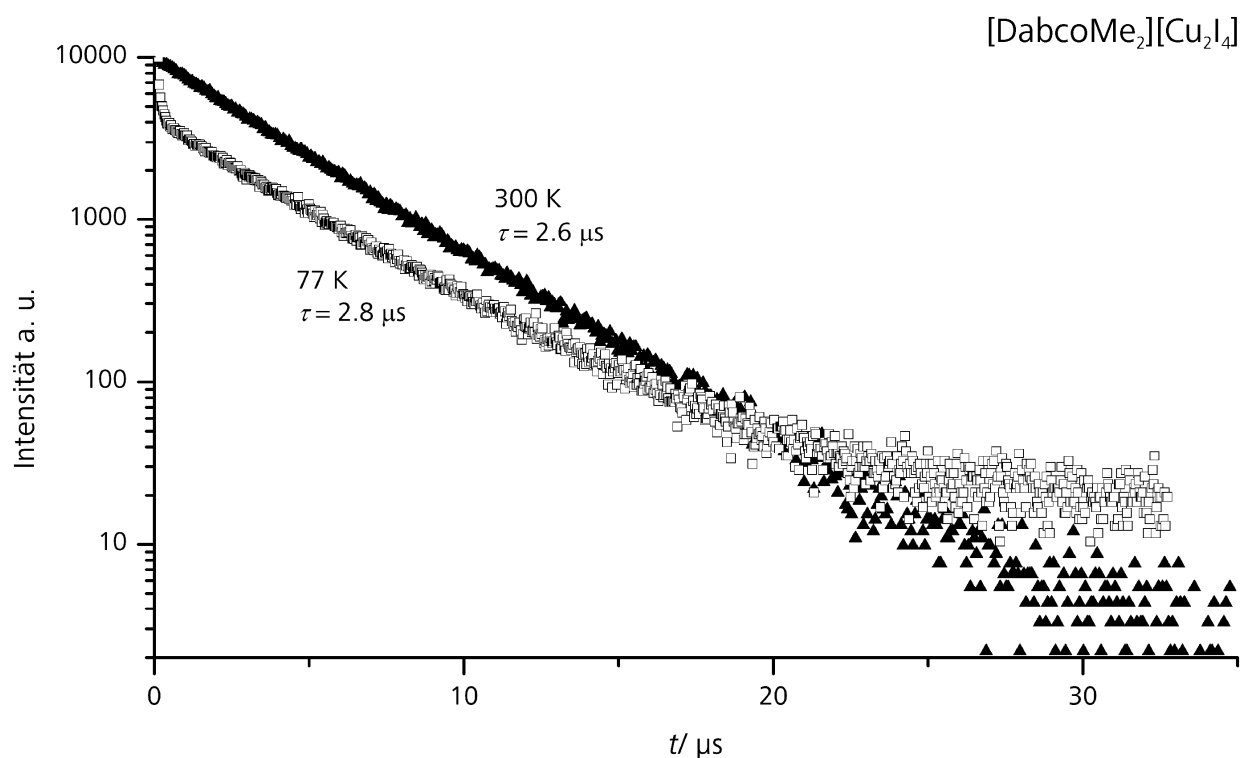
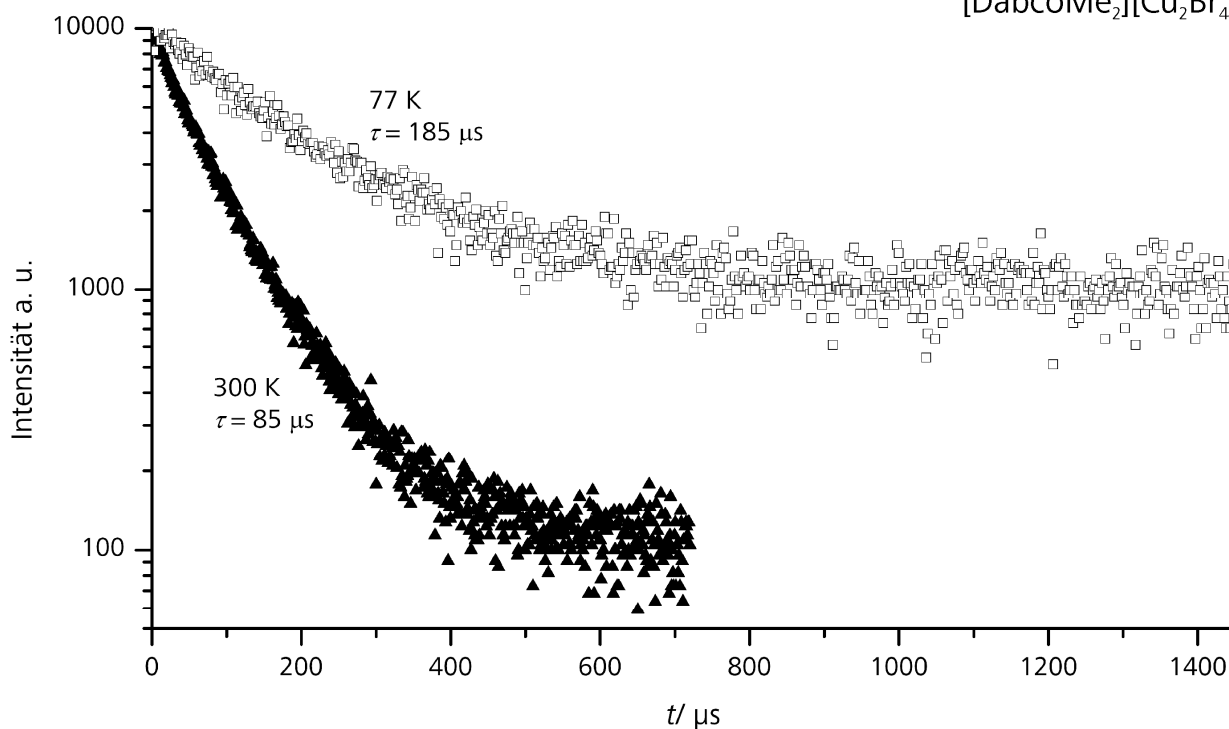
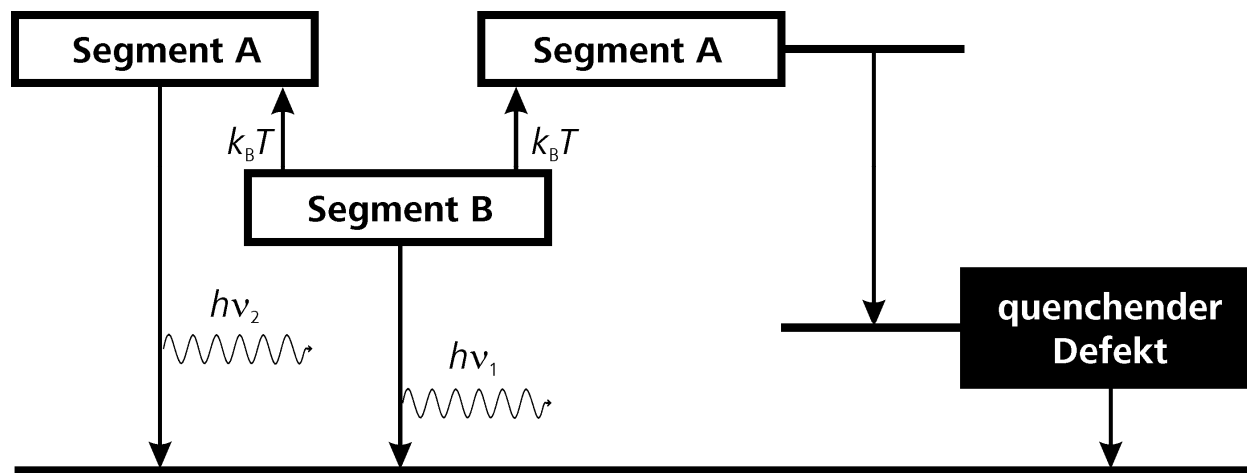


Abb. 3.2.3.8. Temperaturabhängiges Abklingverhalten der Lumineszenz von **15** und **16**.

Damit einher geht ein deutliches Absinken der Quantenausbeute. Diese nimmt bei **15** bei 77 K einen Wert von 85% an und fällt bei Raumtemperatur auf 52%. Dies kann man dadurch erklären, dass die angeregten Zustände bei tiefen Temperaturen nur durch Emission von Licht wieder in den Grundzustand übergehen können, da die thermische Aktivierung anderer

Übergänge nicht stattfinden kann. Bei höheren Temperaturen erfolgt vermehrt strahlungslose Abregung an Kristalldefekten oder ähnlichem, da der angeregte Zustand thermisch aktiviert entlang des Polyanions von einem Segment zum nächsten wandern kann, s. **Schema 3.2.3.2.**



Schema 3.2.3.2. Radiativer und strahlungsloser Übergang in den Grundzustand bei **15**. ($\nu_1 < \nu_2$)

Bei **16** ist die Temperaturabhängigkeit der photophysikalischen Eigenschaften weitaus weniger ausgeprägt. Auch hier ist eine Temperaturabhängigkeit der Abklingzeit wie bei **15** zu beobachten. Diese fällt jedoch wesentlich weniger stark mit steigender Temperatur, s. **Abb. 3.2.3.8.** Die Werte von $2.6 \mu\text{s}$ und $2.8 \mu\text{s}$, die für die Abklingzeiten von **16** beobachtet wurden, sind die kürzesten, die im Rahmen dieser Arbeit auftraten. Bei der Abklingkurve bei 77 K wird zu Beginn des Abklingens innerhalb eines sehr kleinen Zeitfensters ein noch wesentlich schnellerer Intensitätsabfall beobachtet. Der genaue Mechanismus, der zu diesem extrem schnellen Abklingen führt ist noch unklar. Die Quantenausbeute bei **16** ist wesentlich geringer als bei **15**, weist ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit auf und liegt bei 77 K bei 8% und bei 300 K bei 4%.

3. 2. 4. [DabcoH][Cu₂Br₃]

Das 1-Azonium,4-aza-bicyclo[2.2.2]octan-*catena*-tri- μ -bromo-dicuprat(I) [DabcoH][Cu₂Br₃] (**17**) wurde in einer Hydrothermalsynthese in Wasser unter Verwendung von Kupfer(I)bromid, Kaliumbromid und Dabcohydrobromid^[109] bei einer Temperatur von 170 °C und einer Reaktionszeit von 16 Stunden hergestellt. Die Synthese funktioniert ausschließlich in wässriger Kaliumbromidlösung. Alle Reproduktionsversuche in organischen Lösungsmitteln führten zur Bildung von [DabcoH₂][CuBr₃] (**2**), s. **Kapitel 4.2**. Das Produkt bildete sich in Form farbloser quaderförmiger Plättchen und kristallisiert orthorhombisch in der azentrischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19) mit den Zellkonstanten $a = 14.469(1)$ Å, $b = 8.4232(6)$ Å, $c = 9.6559(7)$, $V = 1176.8(2)$ Å³ und $Z = 4$. Bei dem Kristall, der für die Einkristallstrukturanalyse verwendet wurde, handelte es sich um einen Inversionszwilling mit 43% Zwillingsanteil. Weitere Daten der Strukturverfeinerung finden sich in **Tabelle 3.2.4.1**.

Tabelle 3.2.4.1. Struktur und Verfeinerungsdaten von **17**.

Summenformel	[N ₂ C ₆ H ₁₃][Cu ₂ Br ₃]
Formelmasse M/gmol^{-1}	479.99
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)
$a/\text{Å}$	14.469(1)
$b/\text{Å}$	8.4232(6)
$c/\text{Å}$	9.6559(7)
$V/\text{Å}^3, Z$	1176.8(2), 4
Diffraktometer, T	STOE IPDS I, 293 K
Strahlung, $\lambda/\text{Å}$	Mo-K α , 0.71073
Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{gcm}^{-3}$	2.709
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	13.758
gemessene Reflexe	8045
unabhängige Reflexe [R_{int}]	2074 [0.0453]
Data/restraints/Parameter	2074 / 0 / 119
R -Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0362$, $wR_2 = 0.0742$
R -Werte (Alle Reflexe)	$R_1 = 0.0529$, $wR_2 = 0.0777$
GooF	0.960
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}}$	-0.598, 0.749
Wichtungsparameter	$a = 0.0380$, $b = 0$

Bei genauer Betrachtung der Zellparameter fällt auf, dass diese denen von [DabcoH₂][CuBr₃] (**2**) sehr ähneln, vgl. **Kapitel 3.1.1**. Die Strukturen von **2** und **17** sind einander ebenfalls sehr

ähnlich. Ein Blick auf die Summenformel zeigt, dass in **17** das Kation nur einfach protoniert ist und damit über ein Proton weniger verfügt als in **2**, während in **17** ein zusätzliches Kupferatom auftritt. In **17** liegen ebenfalls trigonal planar koordinierte CuBr_3 -Baueinheiten vor, diese werden aber durch die zusätzlichen Kupferatome zu eindimensionalen Polymeren verbrückt. Die so gebildeten Polyanionen bilden eine tetragonale Stabpackung parallel zu $[0\ 0\ 1]$ aus, welche der tetragonalen Packung der Kation und Anionen in **1,2** und **3** stark ähnelt. Die zusätzlichen Kupferatome in **17** im Vergleich zu **2** werden jeweils von drei Bromoliganden zweier benachbarter CuBr_3 -Baueinheiten und durch das N-Atom eines nur einfach protonierten Dabco H^+ -Kations koordiniert. Dadurch ergibt sich für letztere Kupferatome eine tetraedrische Koordinationssphäre, s. **Abb. 3.2.4.1**. Die Abstände innerhalb des Polyanions sind in **Tabelle 3.2.4.2** wiedergegeben. Die Summe der Br-Cu-Br Winkel der tetraedrisch koordinierten Kupferatome ist mit 318° deutlich kleiner als bei den Verbindungen mit N-ethylierten Dabcomolekülen, vgl. **Kapitel 3.1.6.** und **3.1.7.**

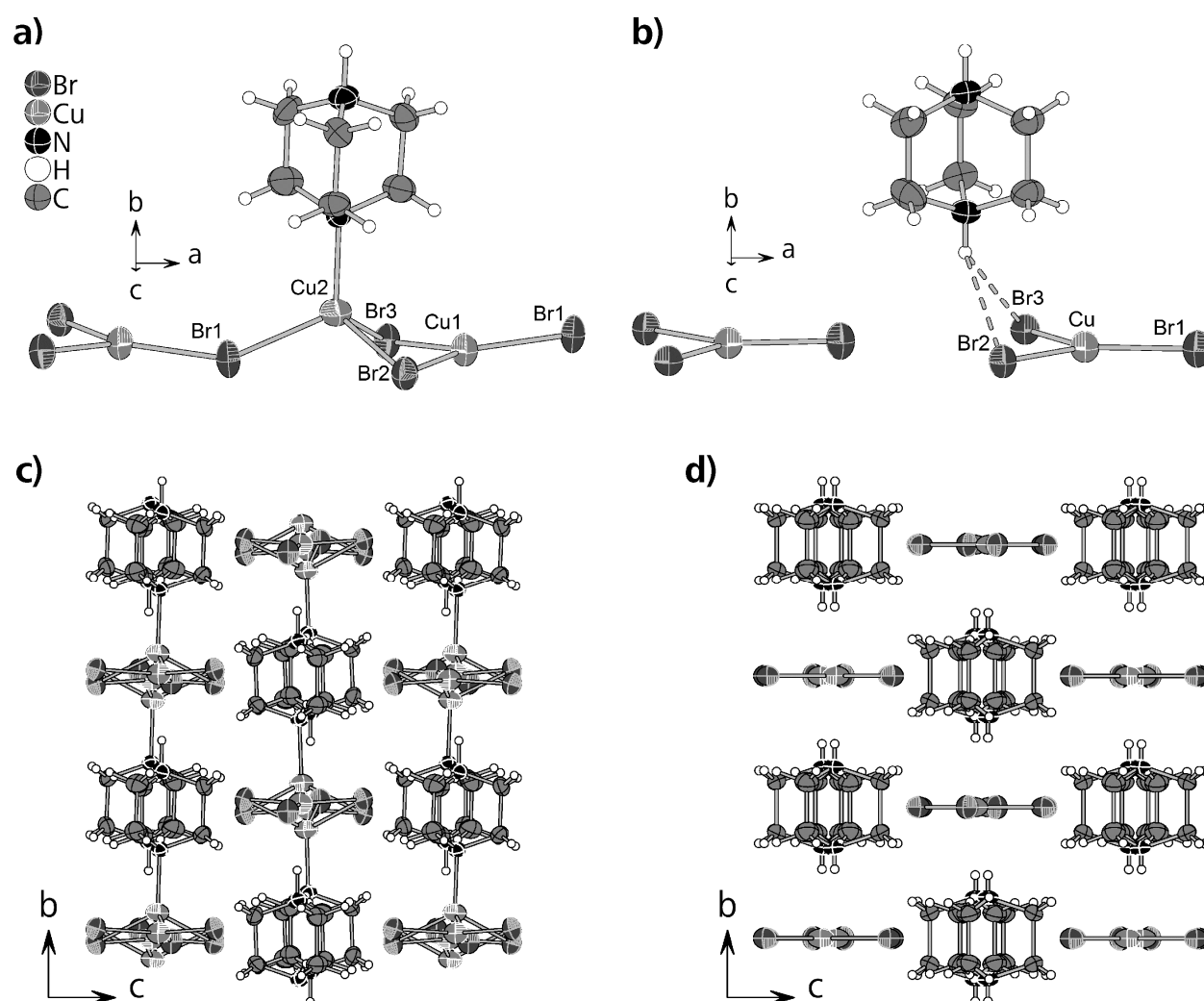


Abb. 3.2.4.1. Koordination der Kupferatome (a)) in **17** und (b)) in $[\text{DabcoH}_2][\text{CuBr}_3]$ **2** bzw. Packung der Anionen (c)) in **17** und (d)) in **2**.

Tabelle 3.2.4.2. Cu-Br-Bindungslängen und Abstände $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ in **17**.

Cu-Atom	Ligandatom	d/ Å	Cu-Atom	Ligandatom	d/ Å
Cu1	Br1	2.327(2)	Cu2	Br3	2.478(2)
	Br2	2.395(2)			
	Br3	2.439(2)			
Cu2	N1	2.079(9)	Cu-Atom	Cu-Atom	d/ Å
	Br1	2.474(2)	Cu1	Cu2	2.837(2)
	Br2	2.545(2)		Cu2#2	4.598(5)

Ein derartiges Polyanion wurde bisher noch nicht beschrieben. Der Einbau des Kupferatoms anstelle eines Protons führt, wie zu erwarten, zu einer Vergrößerung des Zellvolumens von **17** um 9% gegenüber dem Zellvolumen von **2**, s. **Tabelle 3.2.4.3**. Die kürzeste Achse erfährt hierbei die größte Elongation von etwas mehr als 5%. Dies ist verständlich, da dies die Richtung parallel zur N-N-Achse des Kations ist und das Kation durch den Einbau des zusätzlichen Kupferatoms, das einen größeren Platzbedarf als ein Proton hat, parallel zu dieser Achse verschoben wird. Die mittlere Achse von ca. 9 Å Länge erfährt eine Verlängerung um knapp 5%. Die längste Elementarzellenachse ist bei **17** um 1% kürzer als bei **2**. Es sollte allerdings noch angemerkt werden, dass die Einkristalldatensätze bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen wurden.

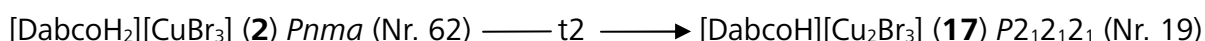
Tabelle 3.2.4.3. Vergleich der Zellparameter von **2** und **17**.

Verbindung	2	17
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)	<i>P2₁2₁2₁</i> (Nr. 19)
Temperatur	123	293
<i>a</i> / Å	14.6646(3)	14.469(1)
<i>b</i> / Å	8.0143(2)	8.4232(6)
<i>c</i> / Å	9.2129(2)	9.6559(7)
<i>V</i> / Å ³	1082.76(4)	1176.8(2)

Die Verkürzung der *a*-Achse kommt dadurch zustande, dass in **2** die CuBr₃-Baueinheiten isoliert vorliegen. Durch die Anordnung in der Elementarzelle zeigen zwei Bromoliganden eines Komplexanions auf einen Bromoliganden des benachbarten Komplexanions, wodurch diese drei Liganden der beiden benachbarten Anionen trigonal angeordnet sind. In **17** wird das zusätzliche Kupferatom so eingebaut, dass es genau von diesen drei trigonal angeordneten Bromoliganden koordiniert wird. Durch die Ausbildung dieser Bindung rücken die trigonal planaren CuBr₃-Baueinheiten näher zusammen. Der Abstand zwischen den

Kupferatomen dieser Strukturfragmente beträgt in **2** 7.347(1) Å während er in **17** bei 7.240(1) Å liegt. Die Abstände zwischen den tetraedrisch koordinierten Kupferatomen in **17** betragen 7.389(1) Å aber im Mittel sind die Abstände $d(\text{Cu-Cu})$ in **17** mit 7.315(1) Å merklich kürzer als in **2** obwohl die Kupferatome in **17** nicht in einer Ebene liegen. Dies erklärt die Verkürzung der zugehörigen Elementarzellenachse.

Der Einbau eines zusätzlichen Kupferatoms anstelle eines Protons führt zu einem drastischen Symmetrieabbau, da alle drei in **2** vorhandenen Spiegelebenen hierbei verloren gehen und **17** in einer azentrischen Raumgruppe vorliegt. Der zugehörige translationengleiche Übergang ist in **Schema 3.2.4.1** abgebildet.



Schema 3.2.4.1. Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen **2** und **17**.

Der Symmetrieabbau führt auch dazu, dass die Kationen in **17** eine gestaffelte Konformation einnehmen, während jene in **2** ekliptisch vorliegen. Die N-C-C-N-Diederwinkel liegen hierbei zwischen 2.6° und 3.7°. Die drei Kohlenstoffatome und das eine Stickstoffatom der asymmetrischen Einheit von **2** auf 8*d* Wyckoff Positionen spalten bei **17** auf jeweils zwei Lagen auf 4*a* Wyckoff Positionen auf. Gleiches gilt selbstverständlich für die zugehörigen Wasserstoffatomlagen. Das verbliebene Ammoniumproton in **17** bildet analog zu **2** gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei Bromoliganden einer trigonal planaren CuBr_3 -Baueinheit aus, wodurch benachbarte Stränge zu einer 2D-Schichtstruktur senkrecht [0 1 0] vernetzt werden, s. **Abb. 3.2.4.2**.

Die Abstände $d(\text{H}\cdots\text{Br})$ ($d(\text{N}\cdots\text{Br})$) betragen hierbei 2.815(1) Å und 2.966(1) Å (3.561(1) Å und 3.661(1) Å) bei N-H-Br-Winkeln von 134 und 129°. Die stark unterschiedlichen Bindungswinkel kommen auch durch eine starke Auslenkung des Ammoniumprotons weg von der N-N-Achse des Dabcomoleküls und auf einen Bromoliganden hin zustande. Es zeigt sich eine inverse Proportionalität zwischen den Cu-Br-Bindungslängen und den Abständen $d(\text{H-Br})$ wie sie auch in **2** beobachtet wurde. Die kürzeste Cu-Br-Bindung mit 2.327(2) Å wird bei dem Bromoliganden ohne Wasserstoffbrückenbindung beobachtet, während die beiden längeren Cu-Br-Bindungen mit 2.395(2) Å und 2.439(2) Å bei den Bromoliganden an der asymmetrisch gegabelten H-Brücke auftreten. Diese inverse Proportionalität wurde auch bei **2** beobachtet, und die Spannen der Cu-Br-Bindungsabstände in **2** und **17** sind mit 0.104 bzw. 0.102 Å nahezu gleich und entsprechen jeweils ca. 4% der Länge des längsten Cu-Br-Abstandes.

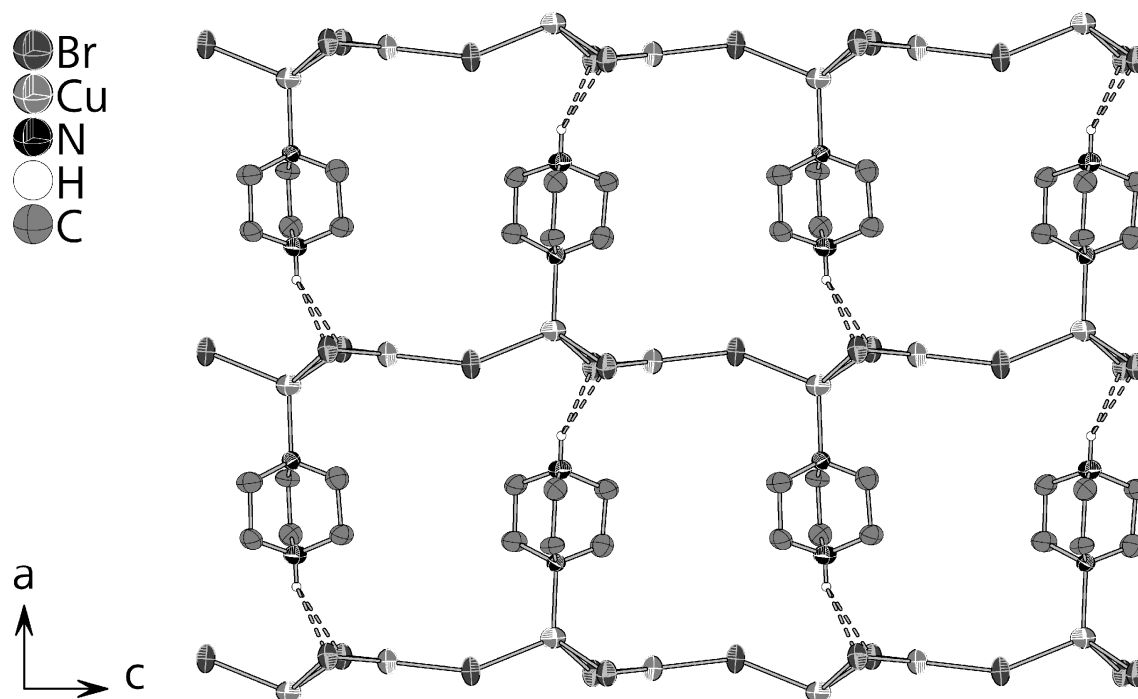


Abb. 3.2.4.2. Ausschnitt aus der 2D-Schichtstruktur in **17**.

An C-Atome gebundene H-Atome sind nicht gezeigt.

In **2** werden die isolierten $[\text{CuBr}_3]^{2-}$ -Cluster durch die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen zu eindimensionalen Strängen vernetzt, da jedes Kation durch die beiden Ammoniumprotonen zwei derartige Bindungen ausbilden kann. In **17** liegen die Kationen nur einfach protoniert vor, aber da das unprotonierte Stickstoffatom an ein Kupferatom koordiniert, wird ebenfalls eine Vernetzung erreicht. Jedes DabcoH⁺-Kation verbrückt zwei benachbarte CuBr_3 -Einheiten durch die Ausbildung jeweils einer Cu-N-Bindung und einer $\text{H}\cdots\text{Br}$ -Wasserstoffbrückenbindung. Dadurch entsteht wie in **2** ein Strang in Richtung $[1\ 0\ 0]$, welcher durch die zusätzlichen Kupferatome in **17** zur 2D Schichtstruktur senkrecht zu $[0\ 1\ 0]$ vernetzt wird, s. **Abb. 3.2.4.2**. Ab einer Länge der Abstände $d(\text{H}\cdots\text{Br})$ von 2.882(1) Å erfolgt eine Verknüpfung der Schichten zum 3D Gerüst.

Das in **17** auftretende Polyanion ist bisher einzigartig. Es existieren noch andere *catena*-Bromocuprate(I) mit anderen Isomeren des $[\text{Cu}_2\text{Br}_3]^-$ -Polyanions. Am häufigsten wurde bisher ein Doppelstrang aus kantenverknüpften CuBr_4 -Tetraedern beobachtet.^[252-255] Ein anderes Isomer liegt mit dem N,N'-Diallylbenzimidazoliumkation vor.^[256] Das Anion enthält Kupferatome, die tetraedrisch oder linear durch Bromoliganden koordiniert werden. Die linear Koordinierten weisen zusätzlich noch eine π -Wechselwirkung zu den Allylgruppen der Kationen auf, s. **Abb. 3.2.4.3.a**). Ein weiteres Isomer enthält einen Strang aus abwechselnd kanten- und flächenverknüpften CuBr_4 -Tetraedern mit einer *up down up down* Abfolge der

dreifach verbrückenden Bromoliganden.^[257] Die Abstände $d(\text{Cu}-\text{Cu})$ an der Flächenverknüpfung betragen $2.47(3) \text{ \AA}$, s. **Abb. 3.2.4.3.b)**. Das letzte Isomer weist eine signifikante Ähnlichkeit mit dem Polyanion in **16** auf, da es ebenfalls aus CuBr_3 -Einheiten besteht, die abwechselnd über Ecken und Kanten miteinander verknüpft sind. In **17** wird allerdings nur jedes zweite Kupferatom durch einen weiteren Liganden koordiniert, während im letzten Isomer jedes Kupferatom, zusätzlich zu den drei Bromoliganden, durch ein Schwefelatom des organischen Liganden koordiniert wird, wodurch alle Kupferatome eine tetraedrische Koordinationssphäre aufweisen,^[258] s. **Abb. 3.2.4.3.c)**.

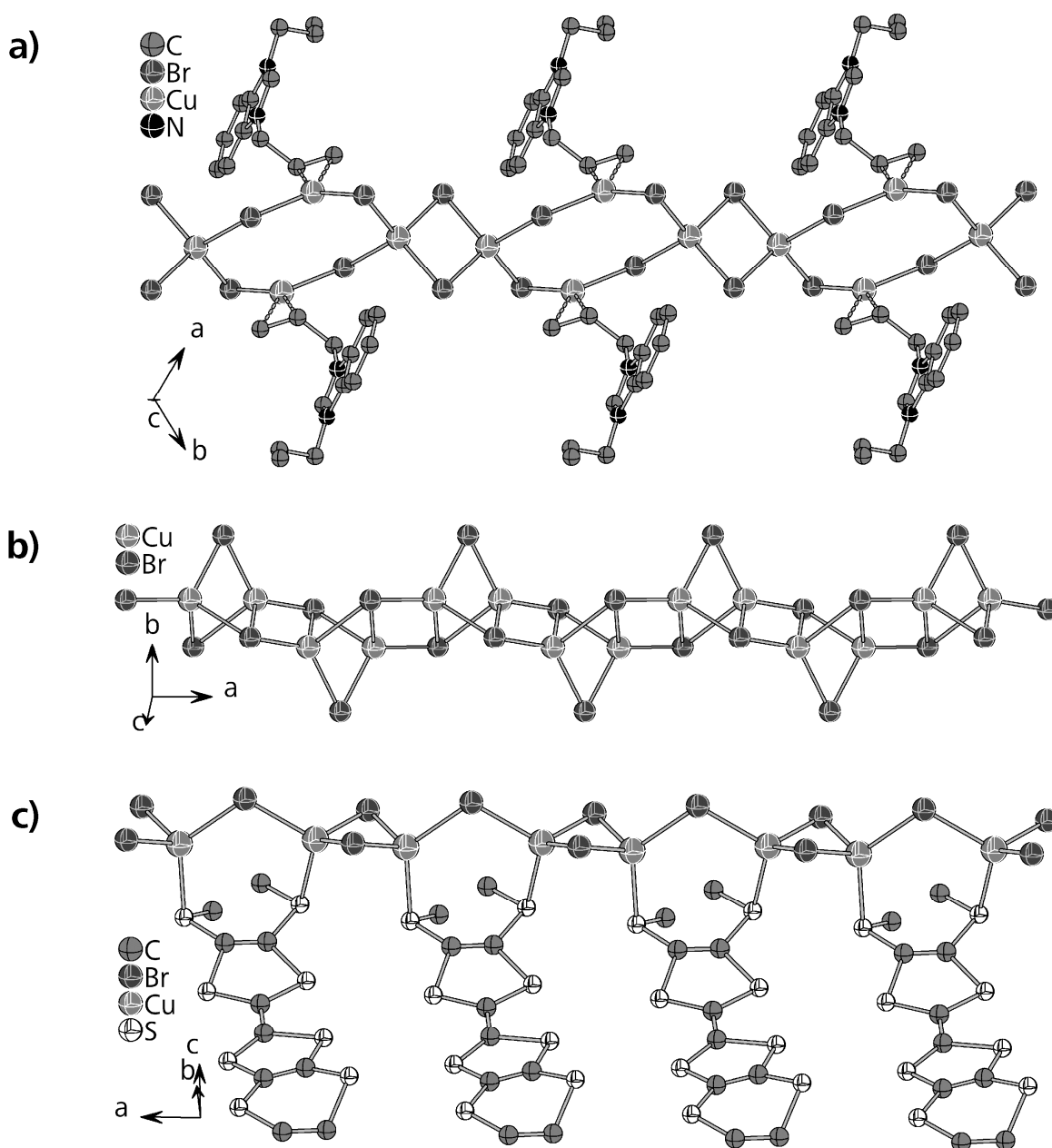


Abb. 3.2.4.3. Isomere des $[\text{Cu}_2\text{Br}_3]^-$ -Polyanions.^[256-258]

17 zeigt sichtbare Lumineszenz bei Anregung mit UV-Licht. Die Farbe der Emission ist

blauviolett. Somit kann bereits rein optisch ein Unterschied zu **2** festgestellt werden, da diese Verbindung eine violett luminesziert. Die Emissionsmaxima von **17** liegen mit 445 nm bei 300 K und bei 77 K deutlich rotverschoben gegenüber den Maxima von **2**, die bei 400 nm (300 K) und 390 nm (77 K) liegen, s. **Abb. 3.2.4.4** und **Kapitel 3.1.1**. Die Position des Emissionsmaximums von **17** zeigt offensichtlich keine Temperaturabhängigkeit.

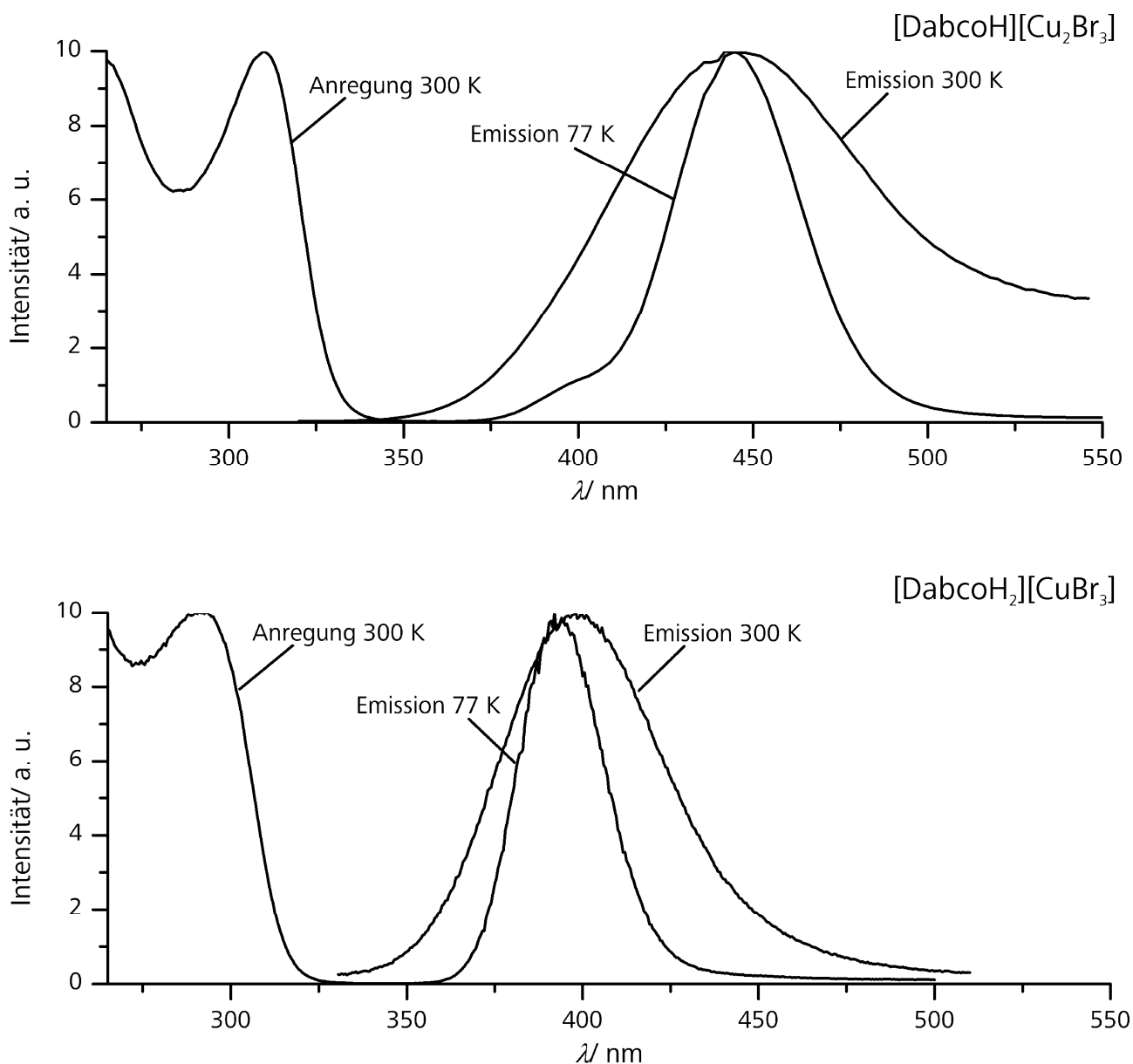


Abb. 3.2.4.4. Anregungs- und Emissionsspektren von **17** und **2**.

Beim Abkühlen tritt lediglich eine deutliche Verschmälerung der Emissionsbande von 80 nm auf 40 nm auf. Bei **17** und **2** ist im Anregungsspektrum deutlich ein lokales Minimum zu erkennen, das bei **17** stärker ausgeprägt ist.

3. 2. 5. [DabcoH₂][Cu₃I₅]

Das 1,4-Diazoniumbicyclo[2.2.2]octan-*catena*-tri- μ_3 -iodo- μ -iodo-iodo-tricuprat(I) [DabcoH₂][Cu₃I₅] (**18**) bildete sich bei Raumtemperatur aus Kupfer(I)iodid und Dabco(dihydroiodid)monohydrat^[145] in einer Acetonitril/Ethanol-Mischung im Verlauf von vier Wochen. Das Produkt bildete sich in Form von langen, farblosen, stäbchen- und nadelförmigen Kristallen. In reinem Acetonitril und reinem Ethanol läuft keine Reaktion ab. Weitere Syntheseveruche zeigten, dass auch Methanol und tert-Butanol an Stelle von Ethanol verwendet werden kann und die Reaktion auch im Dunkeln abläuft. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) mit den Zellkonstanten $a = 18.757(1)$ Å, $b = 8.3945(5)$ Å, $c = 11.0014(6)$, $V = 1732.2(2)$ Å³ und $Z = 4$. Weitere Struktur- und Verfeinerungsdaten finden sich in **Tabelle 3.2.5.1**.

Tabelle 3.2.5.1. Struktur und Verfeinerungsdaten von **18**

Summenformel	[N ₂ C ₆ H ₁₄][Cu ₃ I ₅]
Formelmasse M / gmol ⁻¹	939.31
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)
a / Å	18.7328(2)
b / Å	8.3837(1)
c / Å	10.9901(1)
V / Å ³ , Z	1726.00(3), 4
Diffraktometer, T	Agilent Supernova, 293 K
Strahlung, λ / Å	Mo-K α , 0.71073
Dichte ρ_{calc} / gcm ⁻³	3.615
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ / mm ⁻¹	12.586
gemessene Reflexe	47727
unabhängige Reflexe [R_{int}]	2401 [0.0593]
Data/restraints/Parameter	2401 / 0 / 86
R -Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0230$, $wR_2 = 0.0510$
R -Werte (Alle Reflexe)	$R_1 = 0.0288$, $wR_2 = 0.0546$
Goof	1.068
$\Delta\rho_{\text{min}}$, $\Delta\rho_{\text{max}}$	-1.127, 0.864
Wichtungsparameter	$a = 0.0213$, $b = 4.6146$

Das polymere Komplexanion in **18** besteht ausschließlich aus CuI₄-Tetraedern, die über Kanten und Ecken miteinander verknüpft sind. Es liegen terminale, zweifach verbrückende und dreifach verbrückende Iodoliganden in der Verbindung vor. Ein Kupferatom, der

3. 2. catena-Halogenocuprate(I)

terminale, der zweifach verbrückende und ein dreifach verbrückender Ligand der asymmetrischen Einheit liegen in einer Spiegelebene auf 4c Wyckoffpositionen, s. **Abb. 3.2.5.1.**

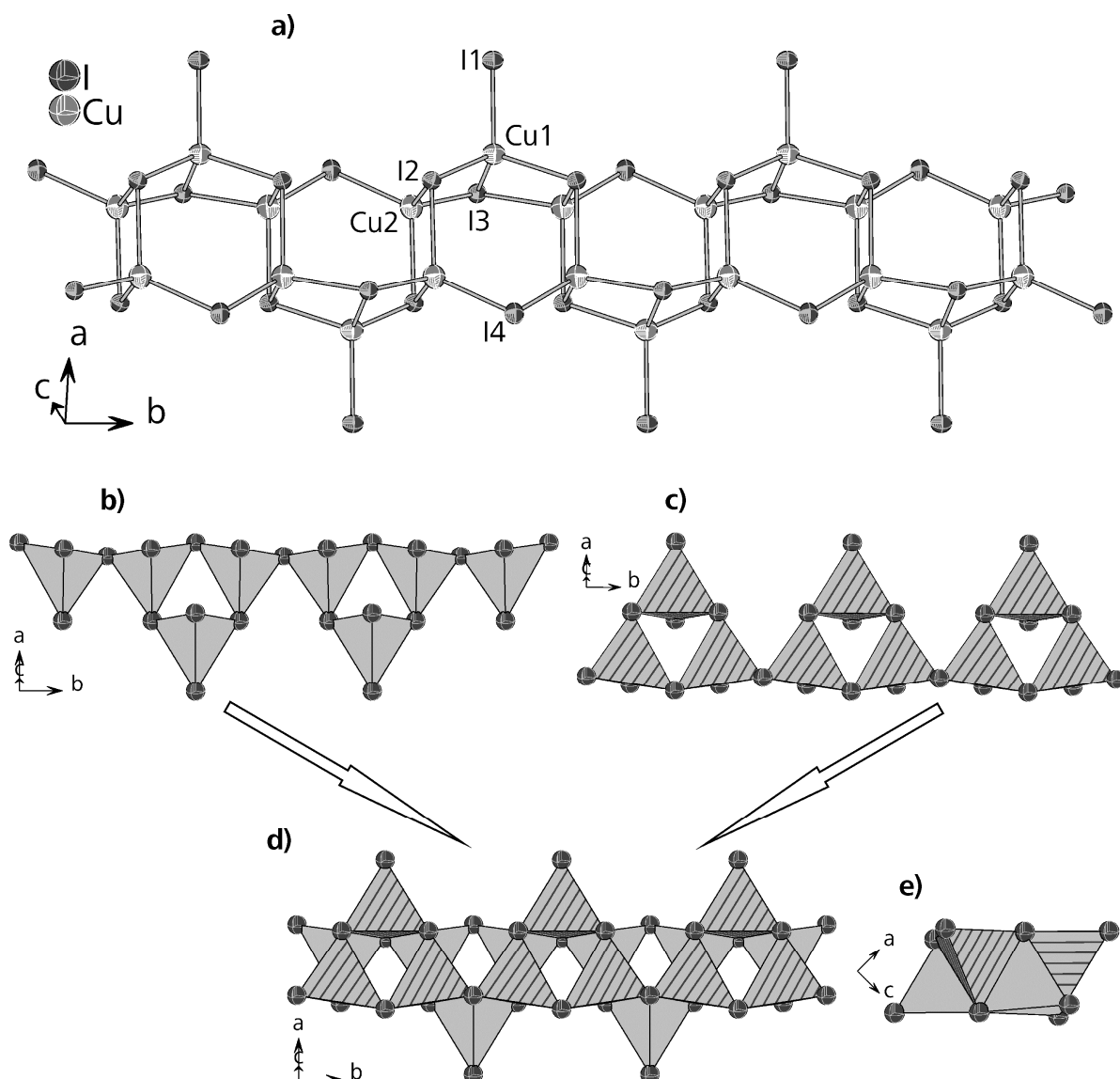


Abb. 3.2.5.1. (a) Strang mit Atombezeichnungen, (b), c) Gruppen des Polyanions aus eckenverknüpften CuI₄-Tetraedern in **18** und Polyanion (d)) senkrecht und (e)) parallel zum Strangverlauf.

Die CuI₄-Tetraeder lassen sich in zwei Gruppen unterteilen. Die Basisflächen der Tetraeder bilden die Ober- und Unterseite des Stranges und die Tetraederspitzen der beiden Gruppen zeigen in Richtung der Strangmitte und sind bei den beiden Gruppen genau entgegengesetzt orientiert. Innerhalb einer Gruppe sind die Tetraeder ausschließlich über Ecken miteinander verknüpft, wobei jeweils drei zu einem Dreieck aus Tetraedern verbunden sind und die Dreiecke dann ebenfalls durch Eckenverknüpfungen zu einem Polymer verbunden werden. Die erste Gruppe kann in die zweite Gruppe überführt werden, wenn man sie um 180° um

die Achse dreht, die genau durch die Mitte des Stranges in Strangrichtung parallel zur b -Achse verläuft und dann um eine halbe Translationsperiode in Strangrichtung verschiebt. Die beiden Gruppen sind untereinander über Kantenverknüpfungen miteinander vernetzt, s.

Abb. 3.2.5.1.

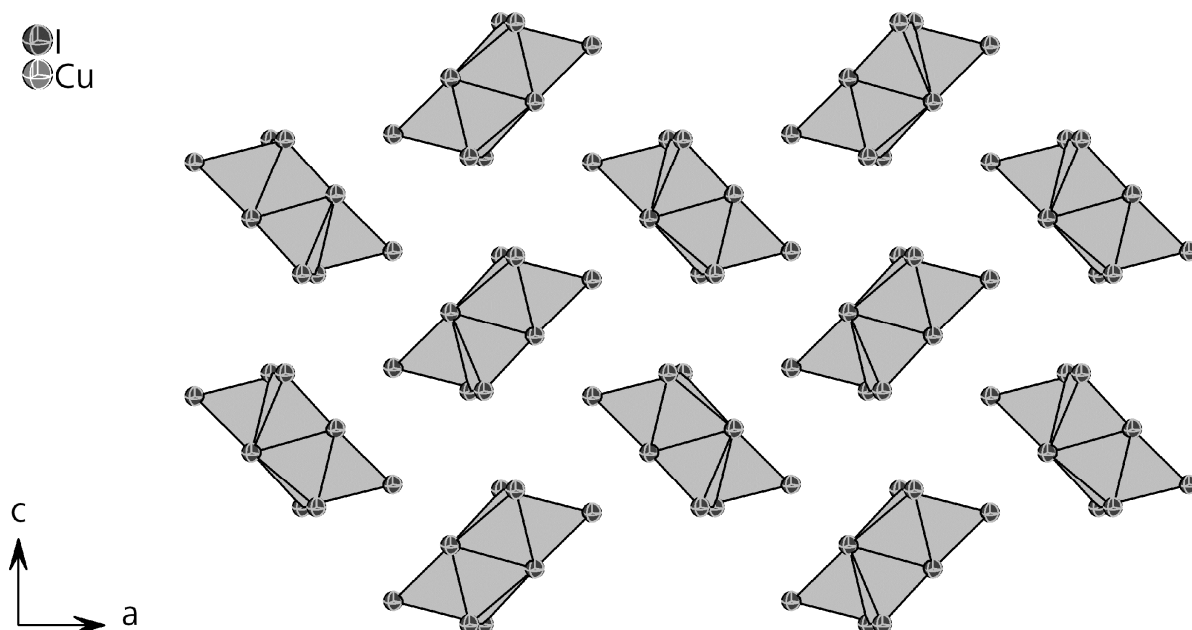
Die Cu-I-Bindungslängen und Abstände $d(\text{Cu-Cu})$ sind in **Tabelle 3.2.5.2** angegeben. Die Abstände $d(\text{Cu-I})$ bei den terminalen Iodoliganden sind etwas kürzer als bei den dreifach verbrückenden. Der entsprechende Abstand beim zweifach verbrückenden Iodoliganden ist allerdings etwas kürzer als der beim terminalen. Die kürzesten Abstände $d(\text{Cu-Cu})$ von 2.803(1) Å entsprechen der Summe der van der Waals Radien zweier Kupferatome.^[57]

Tabelle 3.2.5.2. Cu-I-Bindungslängen und Abstände $d(\text{Cu-Cu})$ in **18**.

Cu-Atom	I-Atom	$d/\text{Å}$	Cu-Atom	I-Atom	$d/\text{Å}$
Cu1	I1	2.618(1)	Cu2	$\mu_3\text{-I2}$	2.645(1)
	$\mu_3\text{-I2}$	2.687(1)		$\mu_3\text{-I2\#2}$	2.705(1)
	$\mu_3\text{-I3}$	2.713(1)		$\mu_3\text{-I3}$	2.645(1)
Cu-Atom	Cu-Atom	$d/\text{Å}$		$\mu\text{-I4}$	2.615(1)
Cu1	Cu2	2.803(1)			

Ein derartiges Komplexanion wurde bisher noch nicht in der Literatur beschrieben. Die Teilstruktur bestehend aus einem Doppelstrang eckenverknüpfter Tetraeder erinnert an ein Bandsilicat aus SiO_4 -Tetraedern, wobei in Silicaten überwiegend Eckenverknüpfungen und deutlich seltener Kantenverknüpfungen beobachtet werden können.^[259-261]

Die Anionen in **18** laufen parallel zu $[0\ 1\ 0]$ und bilden eine hexagonale Stabpackung mit Abständen zwischen den Schwerpunkten der Stränge von 10.9 bis 11.0 Å. Die Stränge nehmen zwei unterschiedliche Orientierungen ein mit einer AB-Stapelfolge parallel zu $[1\ 0\ 0]$, s. **Abb. 3.2.5.2**.

Abb. 3.2.5.2. Packung der Polyanionen in **18**.

Beim Kation handelt es sich um ein zweifach protoniertes Dabcomolekül, das auch bei $[\text{DabcoH}_2][\text{CuX}_3]$ (**1-3**, $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und $[\text{DabcoH}_2][\text{Cu}_2\text{Cl}_4]$ (**12**) auftritt. Die Stickstoffatome und zwei Kohlenstoffatome liegen auf einer Spiegelebene auf einer 4c Wyckoffposition. Das Kation liegt in einer ekliptischen Konformation vor. Wie in **1-3** und **12** bilden die Kationen auch in **18** eine ganze Reihe von $\text{N-H}\cdots\text{I-Cu}$ -Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die kürzeste Bindung hat eine Länge von $2.724(1) \text{ \AA}$ und wird zum terminalen Iodoliganden ausgebildet, wodurch der Abstand $d(\text{Cu-I})$ verlängert wird. Dies erklärt den Umstand, dass die Abstände $d(\text{Cu-I})$ beim terminalen Liganden länger sind als beim zweifach verbrückenden. Die nächstlängere Bindung mit einer Länge von $2.977(1) \text{ \AA}$ verursacht bereits eine Vernetzung der Polyanionen zu einer 2D-Schicht senkrecht zu $[1\ 0\ 0]$ und wird zum zweifach verbrückenden I4-Iodoliganden ausgebildet, s. **Abb. 3.2.5.3.a**). Dieses Ammoniumproton bildet zwei weitere $\text{N-H}\cdots\text{I-Cu}$ -Wasserstoffbrückenbindungen mit einer Länge von $3.106(1) \text{ \AA}$ zu dreifach verbrückenden I2-Iodoliganden aus, wodurch eine dreifach gegabelte Bindung vorliegt, s. **Abb. 3.2.5.3.b**). Die kürzeste $\text{C-H}\cdots\text{I-Cu}$ -Wasserstoffbrückenbindung mit einer Länge von $3.045(1) \text{ \AA}$ führt zu einer weiteren Vernetzung der Schichten zum 3D-Gerüst über dreifach verbrückende Iodoliganden.

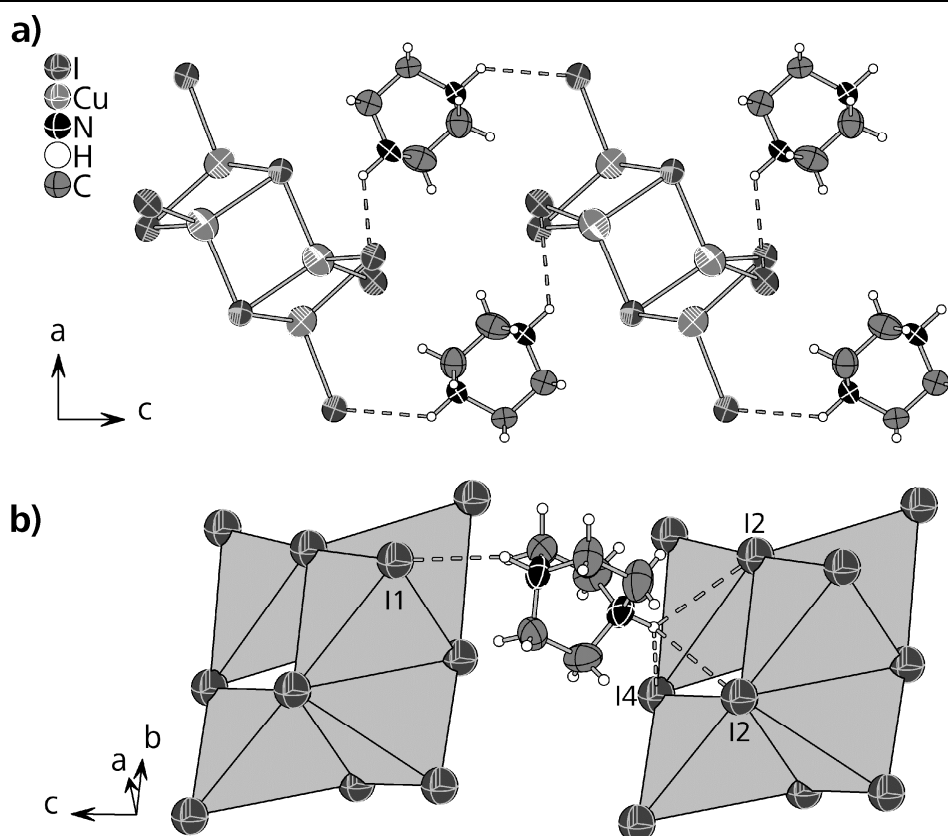


Abb. 3.2.5.3. (a)) Ausschnitt aus der, über H-Brücken gebildeten, 2D-Schichtstruktur in **18** und (b)) N-H...I-Cu-Bindungen zu terminalen, μ - und μ_3 -Iodoliganden. Ellipsoide repräsentieren 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Ein Polyanion wie in **18** wurde bisher noch nie in der Literatur beschrieben. Ein bekanntes *catena*-Iodocuprat(I), das ebenfalls die Summenformel $[\text{Cu}_3\text{I}_5]^{2-}$ aufweist besteht aus eckenverknüpften CuI_4 -Tetraedern und CuI_3 -Einheiten.^[262] Ein *catena*-Chlorocuprat(I) das ebenfalls aus den gerade genannten Baugruppen mit einem analogen Verknüpfungsmuster besteht^[263] und ein weiteres *catena*-Chlorocuprat(I) mit der Summenformel $[\text{Cu}_3\text{Cl}_5]^{2-}$, bei dem die CuCl_4 -Tetraeder und CuCl_3 -Einheiten ausschließlich über Ecken miteinander verknüpft sind^[7], wurden ebenfalls bereits beobachtet. Bisher sind keine *catena*-Bromocuprate(I) mit der Summenformel $[\text{Cu}_3\text{Br}_5]^{2-}$ bekannt.

18 zeigt bei Raumtemperatur keine Emission bei UV-Anregung. Bei 77 K kann man jedoch eine deutliche rote Lumineszenz mit dem Emissionsmaximum bei 665 nm und einer Halbwertsbreite von 125 nm beobachten, s. **Abb. 3.2.5.4**. Das Anregungsspektrum scheint aus mehreren überlappenden Banden zu bestehen. Eine Veränderung der Anregungswellenlänge führt allerdings nicht zu einer Veränderung des Emissionsspektrums.

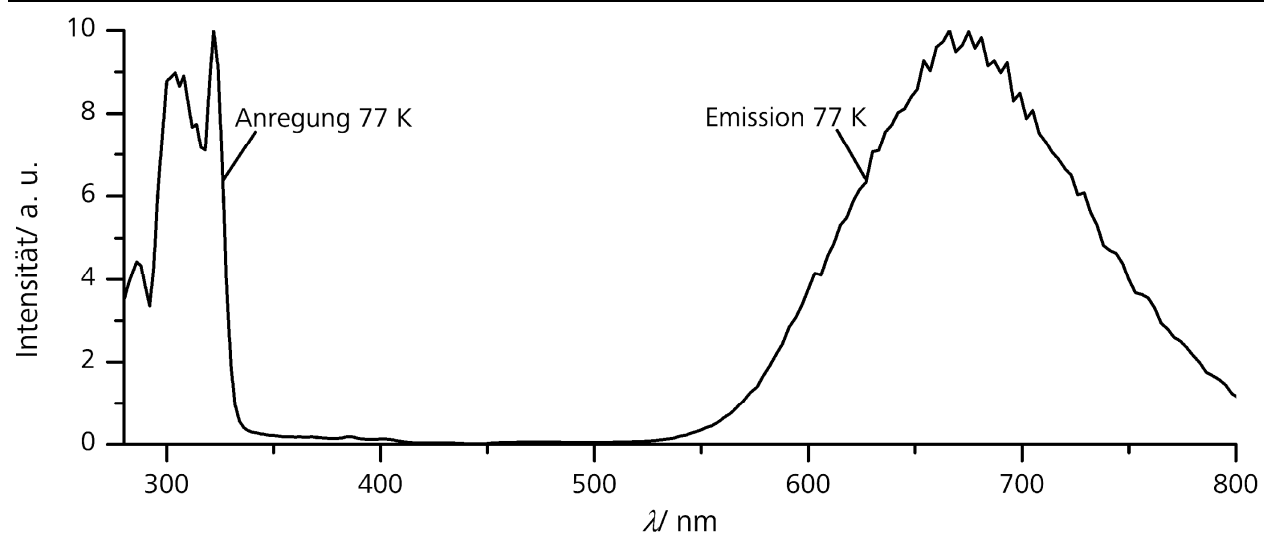


Abb. 3.2.5.4. Anregungs- und Emissionsspektrum von **18** bei 77 K.

3. 2. 6. [PyrH]₃[Cu₃I₆]

Das Tris(Pyridinium)-*catena*- μ_3 -Iodo-tetra- μ -Iodo-Iodo-Tricuprat(I) [PyrH]₃[Cu₃I₆] (**19**) wurde in einer Hydrothermalsynthese in Acetonitril oder Aceton bei 120-140 °C und einer Reaktionszeit von vier Tagen aus Kupfer(I)iodid und Pyridiniumhydroiodid^[264] hergestellt. Das Produkt bildete sich in Form gelblicher, plättchenförmiger Kristalle mit bis zu 1 mm Kantenlänge. Die Färbung ist auf die Absorption des Pyridiniumkations zurückzuführen. **19** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr. 11) mit den Zellkonstanten $a = 8.976(1)$ Å, $b = 14.291(1)$ Å, $c = 11.634(1)$ Å, $\beta = 111.595(8)$ °, $V = 1387.6(4)$ Å³, $Z = 2$. Weitere Struktur- und Verfeinerungsdaten sind in **Tabelle 3.2.6.1** wiedergegeben.

Tabelle 3.2.6.1. Struktur und Verfeinerungsdaten von **19**

Summenformel	[NC ₅ H ₆] ₃ [Cu ₃ I ₆]
Formelmasse M / gmol ⁻¹	1192.34
Raumgruppe	$P2_1/m$ (Nr. 11)
a / Å	8.8343(2)
b / Å	14.0952(2)
c / Å	11.5726(3)
β / °	111.617(2)
V / Å ³ , Z	1339.68(5), 2
Diffraktometer, T	Agilent Supernova, 123 K
Strahlung, λ / Å	Mo-K α , 0.71073
Dichte ρ_{calc} / gcm ⁻³	2.956
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ / mm ⁻¹	9.280
gemessene Reflexe	9771
unabhängige Reflexe [R_{int}]	4254 [0.0257]
Data/restraints/Parameter	4254 / 0 / 132 ^{a)} , 135 ^{b)}
R -Werte ($I > 2\sigma(I)$) ^{a)}	$R_1 = 0.0346$, $wR_2 = 0.0608$
R -Werte ($I > 2\sigma(I)$) ^{b)}	$R_1 = 0.0271$, $wR_2 = 0.0481$
R -Werte (Alle Reflexe) ^{a)}	$R_1 = 0.0435$, $wR_2 = 0.0658$
R -Werte (Alle Reflexe) ^{b)}	$R_1 = 0.0353$, $wR_2 = 0.0520$
Goof	1.057 ^{a)} , 1.048 ^{b)}
$\Delta\rho_{\text{min}}$, $\Delta\rho_{\text{max}}$ ^{a)}	-4.771, 3.829
$\Delta\rho_{\text{min}}$, $\Delta\rho_{\text{max}}$ ^{b)}	-1.745, 1.936
Wichtungsparameter ^{a)}	$a = 0.0133$, $b = 6.4695$
Wichtungsparameter ^{b)}	$a = 0.0156$, $b = 0.5820$

a) Ohne I5-Splitlage; b) mit I5-Splitlage

3. 2. catena-Halogenocuprate(I)

Die Verbindung enthält ein Polyanion, das ausschließlich aus CuI_4 -Tetraedern besteht. Jeweils drei Tetraeder sind hierbei durch Kantenverknüpfungen zu einem Dreieck kondensiert. Diese sind miteinander über Ecken zu einem Polymer verknüpft, wobei die Spitzen benachbarter Dreiecke, die an keiner Eckenverknüpfung beteiligt sind, jeweils in entgegengesetzte Richtungen zeigen, wodurch eine Zick-Zack-Kette entsteht, s. **Abb. 3.2.6.1 a)**. Die Polyanionen verlaufen parallel $[0\ 1\ 0]$ und sind so gepackt, dass Schichten aus Polyanionen durch Schichten aus Kationen voneinander getrennt sind. Diese Schichten liegen in der $[1\ 0\ 0]$ Ebene, s. **Abb. 3.2.6.1 b)**.

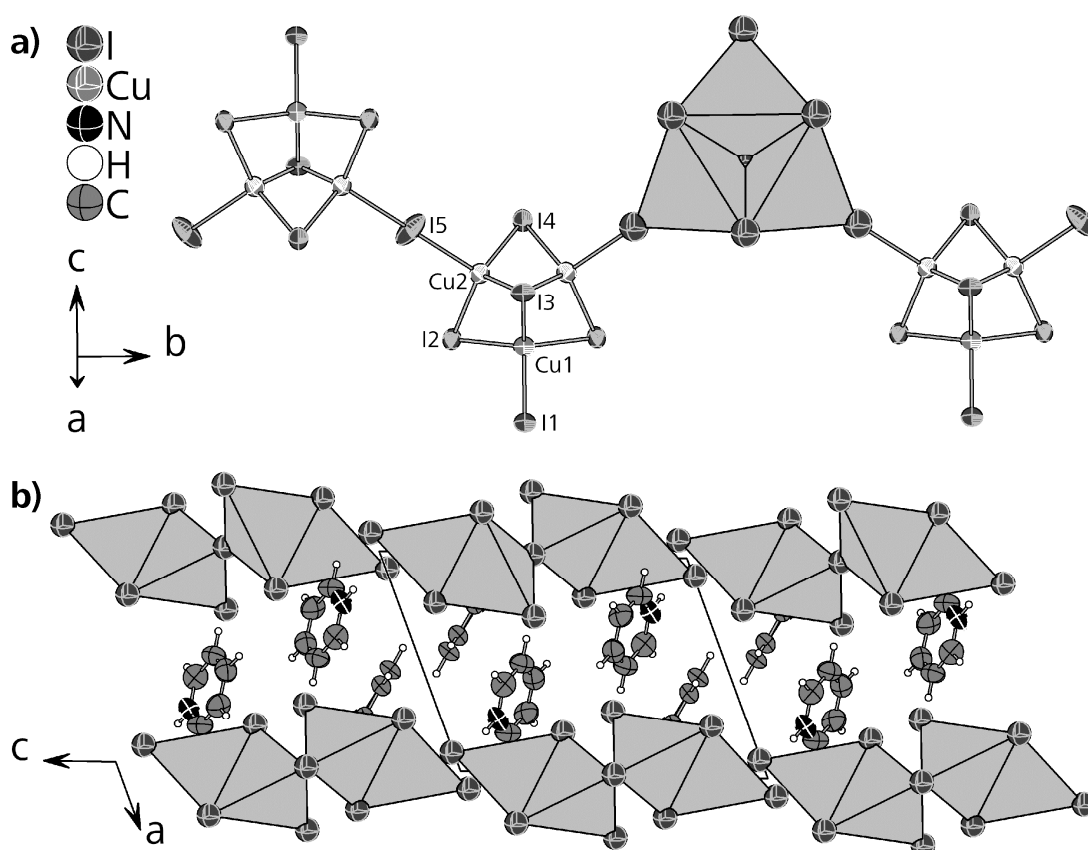


Abb. 3.2.6.1. (a) Ausschnitt aus dem Polyanion und (b) Packung der Anionen und Kationen in **19**.

Ellipsoide repräsentieren 80% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Analog zu vielen oben beschriebenen Verbindungen wird der kürzeste Abstand $d(\text{Cu-I})$ bei dem terminalen und der längste Abstand $d(\text{Cu-I})$ beim dreifach verbrückenden Iodoliganden beobachtet, da die Kupferatome aus der Tetraedermitte in Richtung der terminalen Liganden verschoben sind, um die elektrostatische Abstoßung zu den nächstgelegenen Kupferatomen zu minimieren. Des Weiteren ist anzumerken, dass die Iodoliganden I5, die an den verbrückenden Spitzen der Tetraederdreiecke liegen und linear koordiniert sind, längere Abstände $d(\text{Cu-I})$ aufweisen als die anderen gewinkelt koordinierten μ -Iodatome, s. **Tabelle**

3.2.6.2. Diese Iodoliganden zeichnen sich auch durch sehr langgezogene Ellipsoide aus. Die Einführung einer Splitlage führt zur Verbesserung des wR_2 -Wertes um über 1%, s. **Tabelle 3.2.6.1**. Die Positionen liegen in einem Abstand von ca. 0.4 Å voneinander und sind symmetrieäquivalent, wodurch die Lage einen Besetzungsparameter von 50% aufweist, s. **Abb. 3.2.6.2**.

Tabelle 3.2.6.2. Cu-I-Bindungslängen und Abstände $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ in **19**.

Cu-Atom	I-Atom	$d/\text{Å}$	Cu-Atom	I-Atom	$d/\text{Å}$
Cu1	I1	2.618(1)	Cu2	μ -I2	2.631(1)
	μ -I2	2.658(1)		μ_3 -I3	2.682(1)
	μ_3 -I3	2.786(1)		μ -I4	2.641(1)
				μ -I5	2.667(2)
				μ -I5#2	2.743(2)
Cu-Atom	Cu-Atom	$d/\text{Å}$			
Cu1	Cu2	2.720(1)			
Cu2	Cu2#2	2.737(1)			

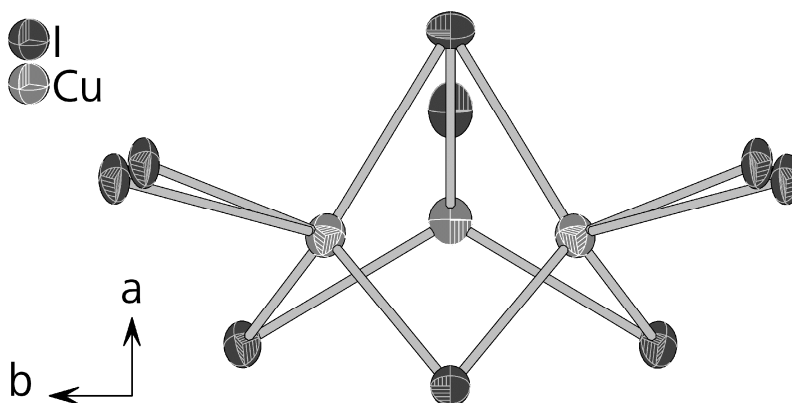


Abb. 3.2.6.2. Ausschnitt aus dem Anion in **19** mit I5-Splitlage.

Bei den Kationen in **19** handelt es sich um protonierte Pyridinmoleküle. Eines der beiden Kationen in der asymmetrischen Einheit ist vollständig geordnet. Das andere Kation weist eine Fehlordnung auf, da zwei Kohlenstoffatome auf der Spiegelebene (Wyckoffposition 2e) liegen und dadurch das N21-Stickstoffatom auf zwei Positionen aufspaltet und mit der Position des, ebenfalls auf zwei Positionen aufspaltenden, C21-Kohlenstoffatoms teilweise überlappt. Der Abstand zwischen den überlappenden Atomen beträgt hierbei 0.24 Å, s. **Abb. 3.2.6.3**.

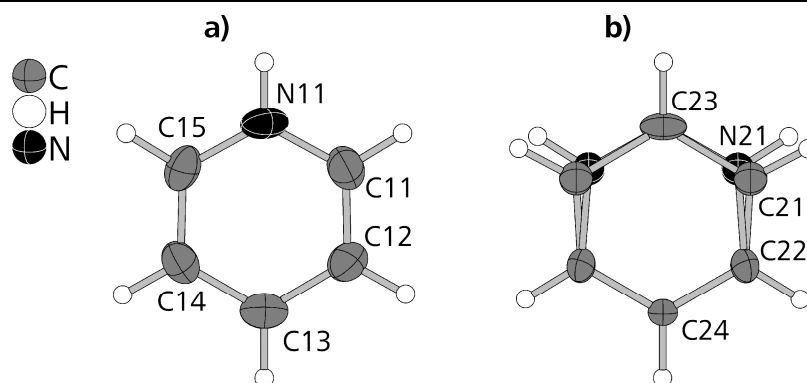


Abb. 3.2.6.3. (a)) Geordnetes und (b)) fehlgeordnetes Kation in **19**.

Die Kationen bilden N-H \cdots I-Cu-Wasserstoffbrückenbindungen aus, wie die meisten anderen protonierten Ammoniumkationen die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Das Ammoniumproton des geordneten Kations bildet eine Bindung zum terminalen I1-Iodoliganden aus mit einem Abstand $d(\text{H}\cdots\text{I})$ von 2.735(1) Å, während die Ammoniumprotonen der fehlgeordneten Kationen an die linear koordinierten I5-Iodoliganden koordinieren mit Abständen $d(\text{H}\cdots\text{I})$ von 2.648(3) Å, s. **Abb. 3.2.6.4**.

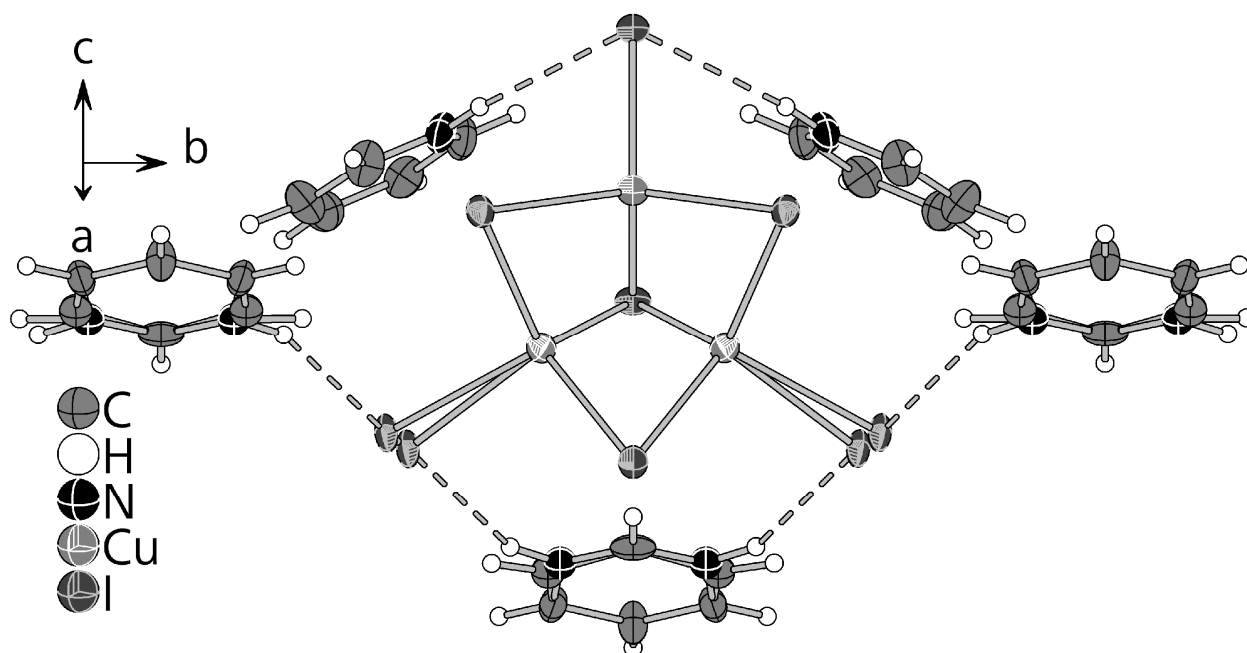


Abb. 3.2.6.4. Ausschnitt aus dem Anion von **19** mit Wasserstoffbrückenbindungen.

Diese Wasserstoffbrückenbindungen sind auch die Ursache der Fehlordnung der Iodoliganden und N21-Stickstoffatome, da jedem I5-Iodoliganden zwei Ammoniumgruppen zur Verfügung für die er als Akzeptor fungieren kann und umgekehrt hat jede H-N21-Gruppe auch zwei I5-Iodoliganden gegenüber denen es als Donor agieren kann. Da jede dieser N-H-Gruppen sich statistisch verteilt auf jeweils einen der zur Verfügung stehenden Akzeptoren

ausrichtet und dieser durch die Ausbildung der Bindung auf die N-H-Gruppe zu rückt, führt dies zur Fehlordnung von Ammoniumgruppen und Iodoliganden. Die kürzesten C-H...I-Cu-Kontakte mit einem Abstand $d(\text{H}\cdots\text{I})$ von 3.100(2) Å treten beim fehlgeordneten Kation auf und vernetzen benachbarte Polyanionen zu einer 2D-Schichtstruktur senkrecht zu [1 0 -1], s.

Abb. 3.2.6.5. Ab 3.146(3) Å erfolgt eine weitergehende Vernetzung zum 3D-Gerüst über die C-H...I-Cu-Kontakte des geordneten Kations zum I5-Iodoliganden.

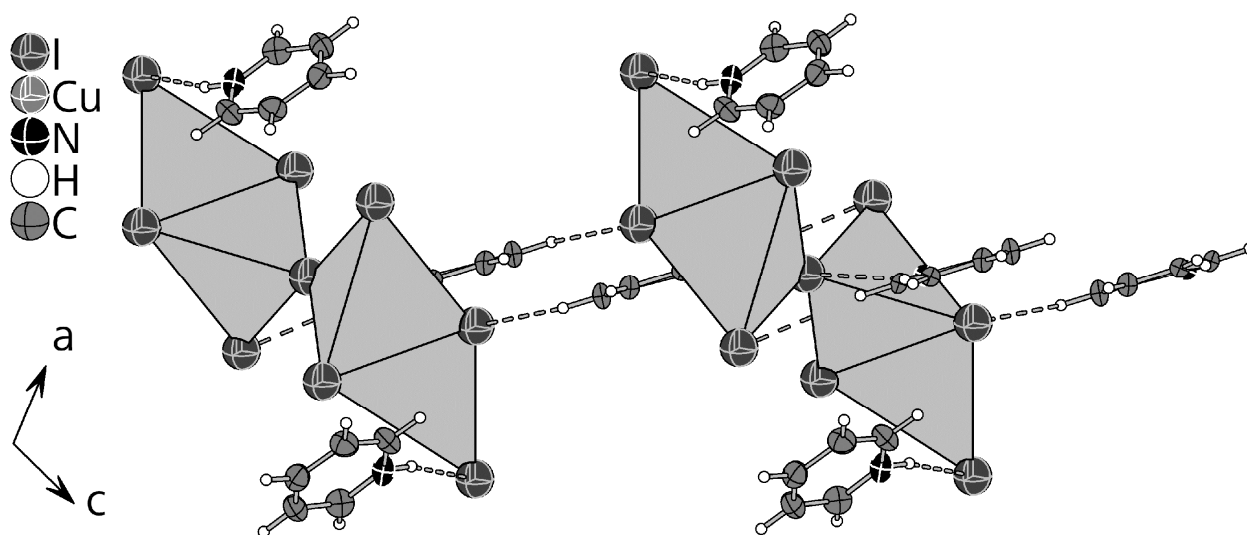


Abb. 3.2.6.5. Verknüpfung benachbarter Polyanionen zur Schichtstruktur über N-H- und C-H...I-Cu-Kontakte in **19**.

Zusätzlich zu den N-H...I-Cu-Wasserstoffbrückenbindungen und C-H...I-Cu-Kontakten können in Halogenocupraten(I) mit Kationen mit aromatischen Systemen auch gerichtete Kation-Kation-Wechselwirkungen auftreten^[1,58]. Diese EF- (edge-to-face) und OFF- Wechselwirkungen (offset face-to-face), die bereits im einleitenden Kapitel dieser Arbeit beschrieben wurden, treten zwischen Kante und Fläche benachbarter Phenylringe (EF) oder zwischen gegeneinander versetzten planparallelen Flächen benachbarter Phenylringe (OFF) auf. Die Pyridiniumringe in **19** sind prinzipiell zu derartigen Wechselwirkungen imstande. Sie sind allerdings so ausgerichtet, dass keine Kante direkt auf eine benachbarte Fläche ausgerichtet ist und keine benachbarten Flächen planparallel zueinander ausgerichtet sind. Die kürzesten beobachteten Abstände zwischen den Zentren der Pyridiniumringe betragen 4.8 Å zwischen den fehlgeordneten und den nächsten beiden geordneten Pyridiniumringen. Alle übrigen Abstände zwischen benachbarten aromatischen Systemen sind signifikant länger. Die Ringe liegen leicht versetzt zueinander und sind leicht gegeneinander verkippt, s. **Abb. 3.2.6.6.** Die Abweichung von der planparallelen Anordnung ist verhältnismäßig gering, so dass vermutlich eine OFF-Wechselwirkung zwischen diesen Pyridiniumringen vorliegt.

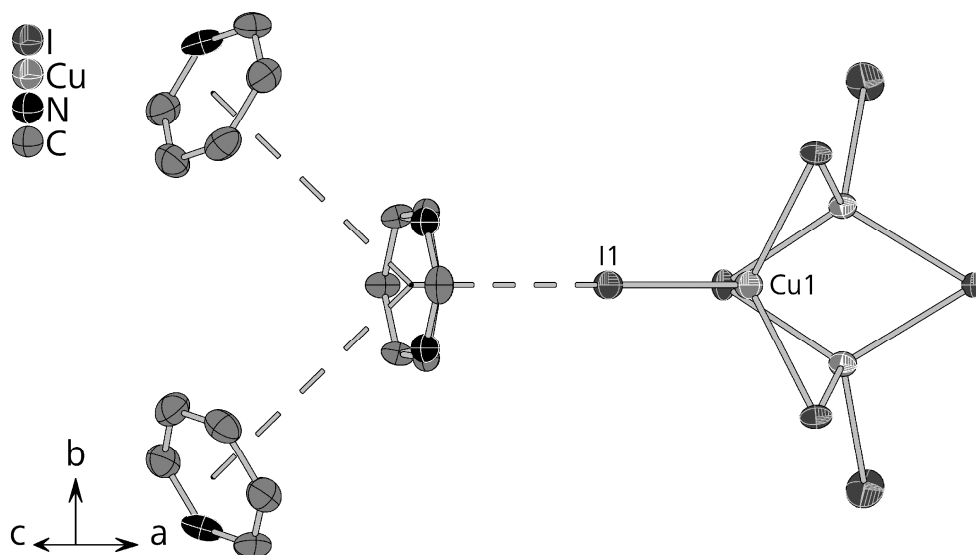


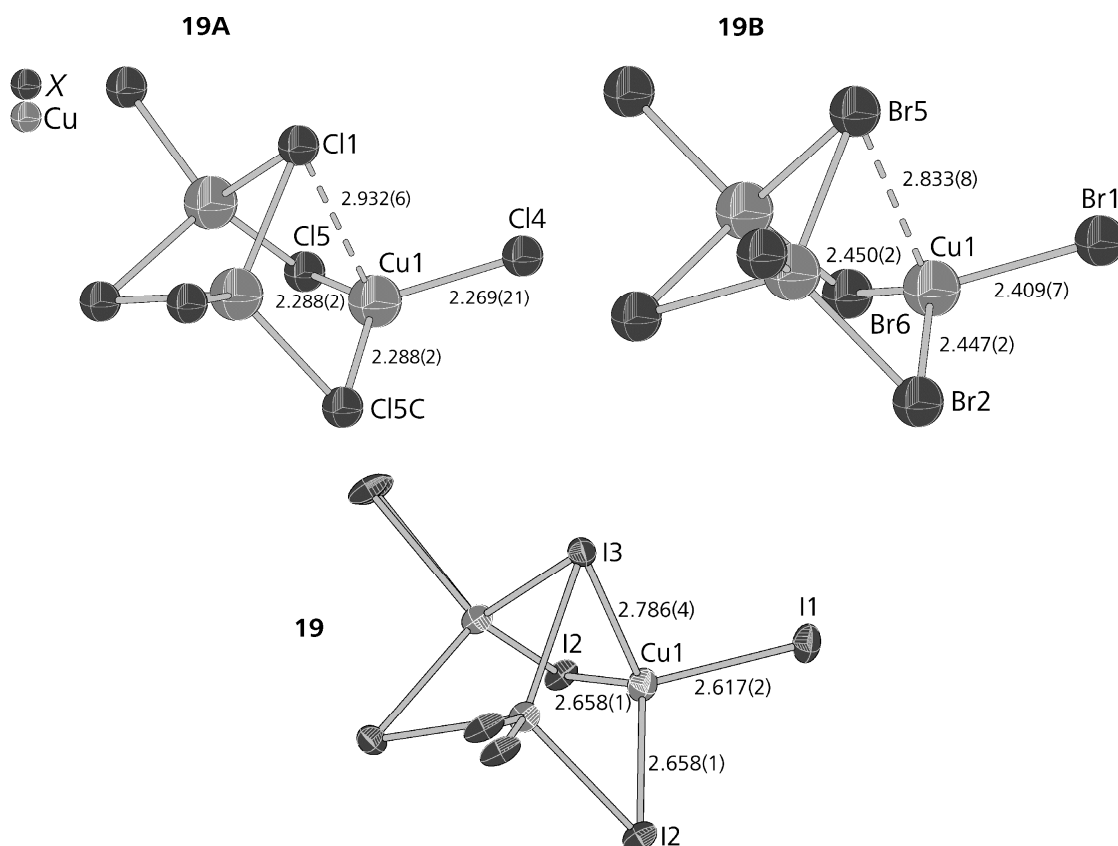
Abb. 3.2.6.6. Koordination des fehlgeordneten Kations durch geordnete Kationen und den I1-Iodoliganden in **18**. Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.

Das fehlgeordnete Kation weist eine weitere Besonderheit auf, da es genau so ausgerichtet ist, dass die Cu1-I1-Bindung senkrecht über der Mitte des Pyridiniumringes steht, s. **Abb. 3.2.6.6**. Der Abstand zwischen dem Iodoliganden und dem Zentrum des Ringes beträgt 3.6 Å. Diese Anordnung ermöglicht eine Iodid- π -Wechselwirkung, die auch bei anderen Kupfer(I)iodid-Clustern mit aromatischen Liganden beobachtet wurde und bei denen der Abstand zwischen dem Iodoliganden und dem Zentrum des aromatischen Ringes in der gleichen Größenordnung liegt.^[198] Dass die Cu1-I1-Bindung dennoch die kürzeste auftretende Kupfer-Iod-Bindung ist, liegt an der terminalen Position des Liganden und daran, dass es sich wohl um eine verhältnismäßig schwache Wechselwirkung handelt.

In der Literatur sind ein Bromocuprat(I) und ein Chlorocuprat(I) beschrieben, deren allgemeine Formel $[\text{PyrH}]_3[\text{Cu}_3\text{X}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**19A**)^[118], Br (**19B**)^[119]) genau der von **19** entspricht. Diese beiden Verbindungen weisen sehr große Ähnlichkeit mit **19** auf, da auch sie ein nahezu identisches Polyanion enthalten. Bei genauerer Betrachtung lassen sich jedoch Unterschiede feststellen. So ist das Kupferatom, welches den terminalen Halogenoliganden bindet, in **19A** und **19B** nahezu trigonal koordiniert. In **19** weist dieses Kupferatom eine etwas längere Bindung zum dreifach verbrückenden Iodoliganden auf, während die Verlängerung in den beiden anderen Verbindungen so groß ist, dass man fast von einer 3+1-Koordination des Kupferatoms sprechen kann, s **Tabelle 3.2.6.3** und **Abb. 3.2.6.7**.

Tabelle 3.2.6.3. Koordination des Kupferatoms in **19**, **19A** ^[118] und **19B** ^[119].

Verbindung	$d(\text{Cu-X})/\text{\AA}$	$d(\text{Cu-}\mu_3\text{-X})/\text{\AA}$	$\angle (\text{X-Cu-X})/^\circ$	$\angle (\text{X-Cu-}\mu_3\text{-X})/^\circ$
19A	2.27(2)-2.288(2)	2.932(6)	113-131	96-97
19B	2.409(7)-2.450(2)	2.833(8)	109-129	100-103
19	2.617(2)-2.658(1)	2.786(4)	107-118	104-110

**Abb. 3.2.6.7.** Koordination des Cu1-Atoms in **19A** ^[118], **19B** ^[119] und **19**.

Die Tabelle und Abbildung zeigen deutlich, dass die Tendenz zur 3+1-Koordination des Kupferatoms mit steigender Elektronegativität des Halogenoliganden zunimmt. Bei **19** ist die Cu-I-Bindung zum μ_3 -Iodoliganden lediglich um 5% länger als die längste andere Cu-I-Bindung, während die Cu-Br-Bindung bei **19B** 16% und die Cu-Cl-Bindung bei **19A** 28% länger sind als die jeweils nächstlängere Cu-X-Bindung ($X = \text{Cl, Br, I}$). Auch anhand der X-Cu-X-Winkel ($X = \text{Cl, Br, I}$) lässt sich dieser Trend beobachten. Bei **19** sind alle Winkel in derselben Größenordnung, während es sich bei **19A** und **19B** deutlich bemerkbar macht, dass sich einer der Halogenoliganden immer weiter vom Kupferatom entfernt. Der Ursprung dieser Deformation des CuX_4 -Tetraeders liegt in der gegenseitigen elektrostatischen Abstoßung der Kupferatome. Mit sinkender Größe der Halogenoliganden werden die Abstände $d(\text{Cu-X})$ ($X = \text{Cl, Br, I}$) immer kürzer, wodurch sich die Kupferatome der Dreiergruppe kantenverknüpfter Tetraeder immer weiter aneinander annähern würden. Damit einher geht eine Steigerung der

3. 2. catena-Halogenocuprate(I)

elektrostatischen Abstoßung. Durch die zunehmende Polarität der Cu-X-Bindungen, als Folge der steigenden Elektronegativität der Halogenoliganden, wird die positive Partialladung der Kupferatome größer. Durch die Verlängerung der Cu- μ_3 -X-Bindung wird der Annäherung und damit der steigenden elektrostatischen Abstoßung der Kupferatome entgegengewirkt. Man kann sogar eine Verlängerung der Abstände $d(\text{Cu-Cu})$ mit steigender Polarisierung der Cu-X-Bindung beobachten.

Zusätzlich zu dem strukturverwandten Pyridiniumchlorocuprat(I) und –bromocuprat(I) ist ein Pyridiniumiodocuprat(I) bekannt, dass den $[\text{Cu}_{36}\text{I}_{56}]^{20-}$ -Cluster enthält, der das größte bisher bekannte Insel-Halogenocuprat(I) darstellt.^[35] Dieser würfelförmige Cluster besteht wie **19** ausschließlich aus kantenverknüpften CuI_4 -Tetraedern und die Dreiergruppen aus Tetraedern, welche die Ecken des Würfels bilden, zeigen starke Ähnlichkeit mit den Monomeren des Polyanions in **19**, s. **Abb. 3.2.6.8**. Es handelt sich bei beiden Strukturfragmenten um Dreiergruppen aus kantenverknüpften CuI_4 -Tetraedern. In **19** sind diese Fragmente über Ecken direkt miteinander verknüpft, während sie im Würfel über Kanten mit drei Zweiergruppen von kantenverknüpften CuI_4 -Tetraedern verknüpft sind, die wiederum an die nächsten Dreiergruppen an den benachbarten Würfecken gebunden sind.^[36]

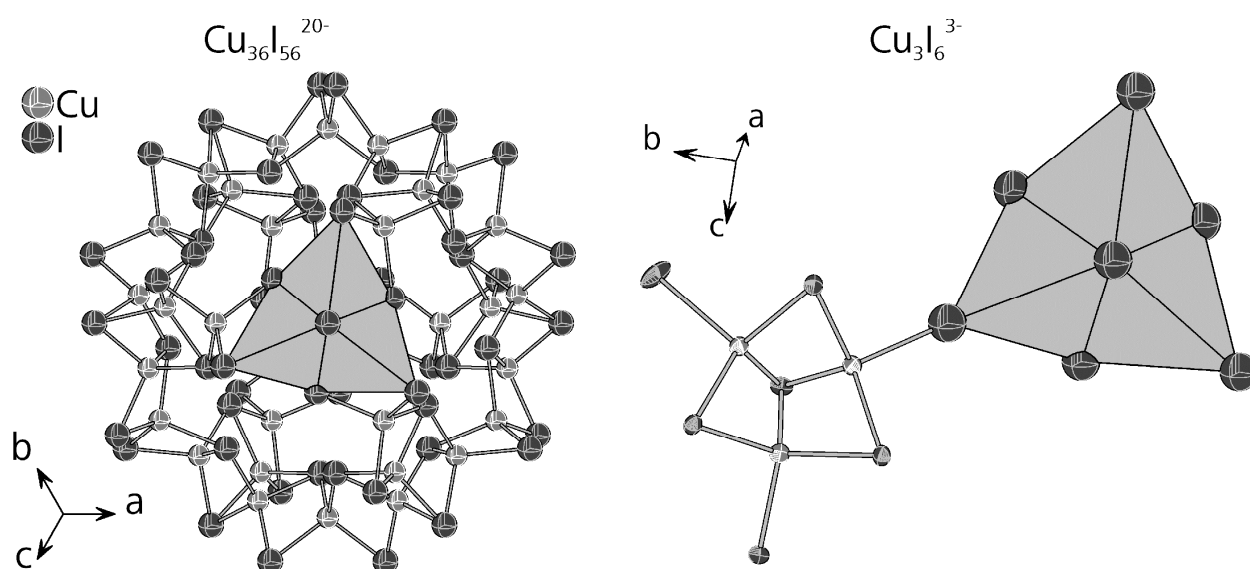


Abb. 3.2.6.8. Vergleich der Strukturfragmente des $[\text{Cu}_{36}\text{I}_{56}]^{20-}$ -Würfels^[35] und des Polyanions in **19**.

Ein weiteres Pyridiniumbromocuprat(I) mit der Summenformel $[\text{PyrH}]_2[\text{Cu}_5\text{Br}_7]$ enthält ein hochgradig vernetztes Polyanion in dem die fünf Kupferatome der asymmetrischen Einheit auf 20 Positionen fehlgeordnet sind was bei der Verbindung eine Cu^+ -Ionenleitfähigkeit bewirkt.^[117] Neben diesen Pyridiniumhalogenocupraten(I) sind noch zwei Iodocuprate(I), in denen ein Strukturfragment aus drei kantenverknüpften Tetraedern auftaucht, bekannt.^[265,266]

Es handelt sich bei einem um ein catena-Iodocuprat(I) mit der Summenformel $[\text{Cu}_3\text{I}_4]^-$. Durch die Einbeziehung der mehrzähligen Liganden, die das Polyanion mit dem kationischen Calciumkomplex verbinden ergibt sich eine Summenformel $[\text{Cu}_3\text{I}_4\text{N}_2]^-$ für die vollständige Koordinationssphäre der Kupferatome. Ein CuI_4 -Tetraeder ist mit zwei CuI_3N -Tetraedern über Kanten zu einem Dreieck aus Tetraedern kondensiert. Die Dreiecke sind miteinander über Ecken zu einem 1D-Polymer verknüpft, wobei das Verknüpfungsmuster jedoch nicht dem in **19** entspricht, da die Dreiergruppen aus Tetraedern nicht über zwei terminale Iodoliganden aneinander kondensiert sind sondern über einen Terminalen und einen Verbrückenden.^[265]

Bei der zweiten Verbindung, die aus zwei CuI_4 -Tetraedern und einem CuI_3S -Tetraeder besteht, sind die Dreiergruppen aus Tetraedern über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft. Dadurch ergibt sich eine Summenformel von $[\text{Cu}_3\text{I}_4\text{S}]^-$ für die vollständige Koordinationssphäre der Kupferatome.^[266]

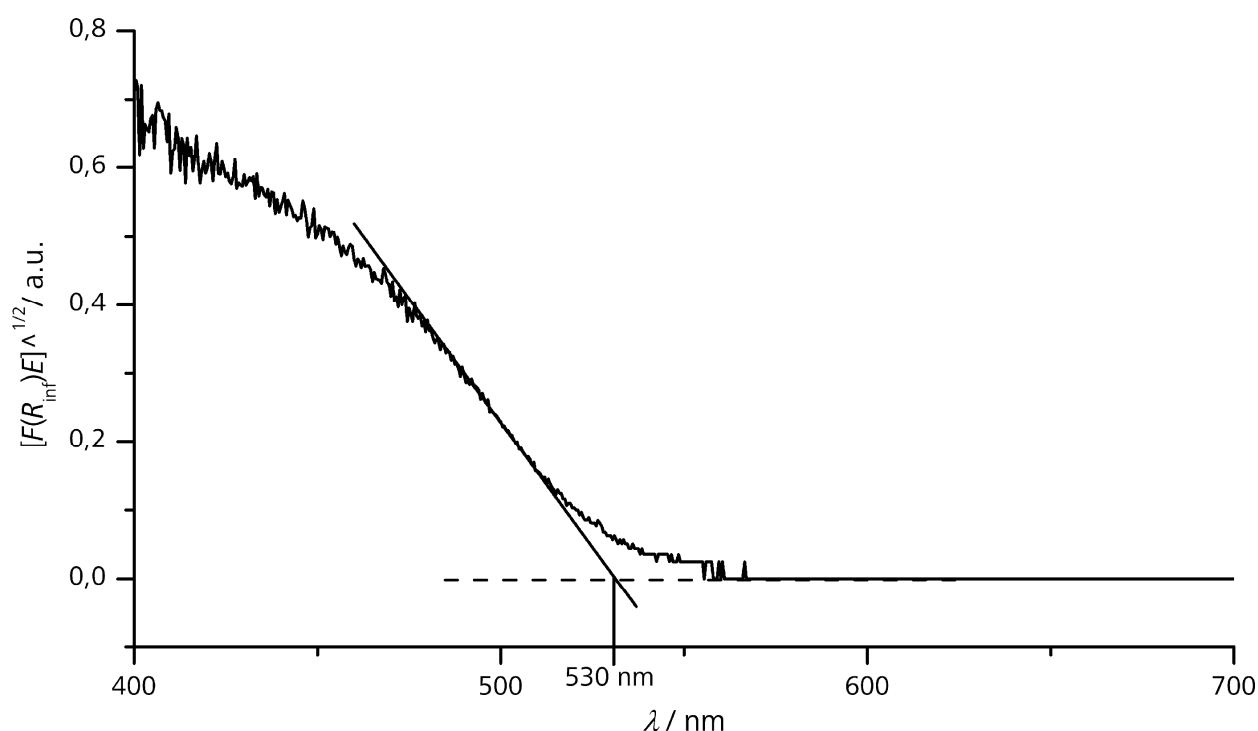


Abb. 3.2.6.10. UV/Vis-Absorption von **19** mit extrapolierte Absorptionskante.

Im Gegensatz zu den meisten der bisher beschriebenen Verbindungen zeigt **19** keine Lumineszenz. Die Verbindung weist eine gelbe Farbe auf, während die anderen, in dieser Arbeit beschriebenen, farblos sind. Daher ist es möglich, dass die UV/Vis-Absorption, die bei **19** bis in den sichtbaren Bereich reicht, dem Auftreten von Lumineszenz entgegenwirkt, s. **Abb. 3.2.6.10**.

Diese Absorption kann durch $n\text{-}\pi^*$ - und $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergänge des Pyridiniumkations erklärt werden. Die Absorptionskante liegt bei 530 nm, was einer Energie von 2.34 eV entspricht.

3. 2. 7. [TmedaH₂][Cu₂I₃]₂ und [BzlNEt₃][Cu₂I₃]

Tetramethylethylendiammonium-*catena*-bis(di- μ_3 -iodo-m-iodo-dicuprat(I)) (**20**) und Benzyltriethylammonium-*catena*-di- μ_3 -iodo-m-iodo-dicuprat(I) (**21**) wurden in Hydrothermalsynthesen aus Kupfer(I)iodid, Tmedadi(hydroiodid)^[247] und Benzyltriethylammoniumiodid hergestellt. **20** bildete sich in einer Acetonitril/tert-Butanol-Mischung innerhalb von sieben Tagen bei 130 °C quantitativ in Form von großen, blockartigen Kristallen. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61) mit den Zellkonstanten $a = 15.727(3)$ Å, $b = 16.516(2)$ Å, $c = 8.348(1)$ Å, $V = 2168.3(8)$ Å³ und $Z = 4$.

21 bildete sich quantitativ bei Verwendung von Aceton oder Acetonitril als Lösungsmittel bei 120 °C und einer Reaktionszeit von vier Tagen in Form langer, stäbchenförmiger Kristalle. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P2₁/n* (Nr. 14) mit den Zellkonstanten $a = 8.454(2)$ Å, $b = 13.539(3)$ Å, $c = 17.032(3)$ Å, $\beta = 99.48(3)^\circ$, $V = 1922.8(7)$ Å³ und $Z = 4$. Weitere Struktur- und Verfeinerungsdaten sind in **Tabelle 3.2.7.1** aufgeführt.

Tabelle 3.2.2.1. Struktur und Verfeinerungsdaten von **20** und **21**

Verbindung	[N ₂ C ₆ H ₁₈][Cu ₂ I ₃] ₂ (20)	[NC ₁₃ H ₂₂][Cu ₂ I ₃] (21)
Formelmasse M / g mol ⁻¹	1133.83	700.09
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (Nr 61)	<i>P2₁/n</i> (Nr. 14) -
a / Å	15.727(3)	8.454(2)
b / Å	8.348(1)	13.539(3)
c / Å	16.516(2)	17.032(3)
β / °		99.48(3)
V / Å ³ , Z	2168.3(8), 4	1922.8(7), 4
Diffraktometer, T	STOE IPDS I, 293 K	STOE IPDS I, 153 K
Strahlung, λ / Å	- Mo-K α , 0.71073 -	
Dichte ρ_{calc} / g cm ⁻³	3.473	2.418
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ / mm ⁻¹	12.400	7.017
gemessene Reflexe	3780	15255
unabhängige Reflexe [R_{int}]	1020 [0.0624]	1993 [0.0400]
Daten/restraints/Parameter	1020 / 0 / 82	1993 / 0 / 238
R -Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0358$, $wR_2 = 0.0643$	$R_1 = 0.0201$, $wR_2 = 0.0467$
R -Werte (Alle Reflexe)	$R_1 = 0.0618$, $wR_2 = 0.0692$	$R_1 = 0.0269$, $wR_2 = 0.0477$
GooF	0.941	0.979
$\Delta\rho_{\text{min}}$, $\Delta\rho_{\text{max}}$ / eÅ ⁻³	-0.840, 0.867	-0.584, 0.580
Wichtungparameter	$a = 0.0256$, $b = 0$	$a = 0.0313$, $b = 0$

Beide Verbindungen enthalten ein Polyanion, welches aus CuI_4 -Tetraedern besteht, die abwechselnd über Kanten und Flächen miteinander verknüpft sind und das in beiden Fällen in der „up down up down“ Konformation^[4] vorliegt, s. **Abb. 3.2.7.1**.

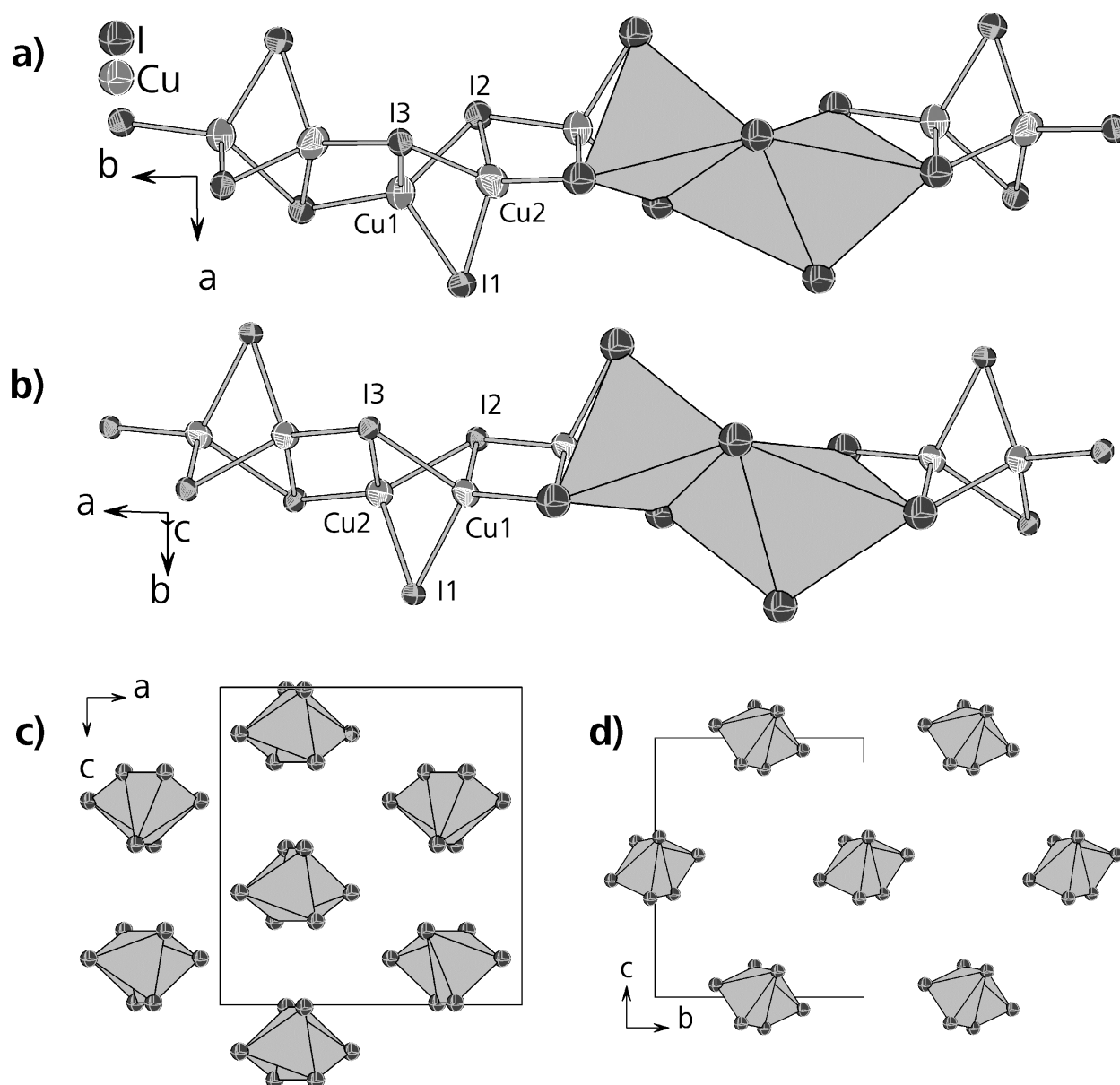


Abb. 3.2.7.1. Polyanionen (a)) in **20** und (b)) in **21** und Packung der Stränge (c)) in **20** (c)) und (d)) in **21**.

Die Stränge verlaufen in **20** parallel zu $[0\ 1\ 0]$ und in **21** parallel zu $[1\ 0\ 0]$. In **20** wird eine annähernd hexagonale Stabpackung ausgebildet mit Abständen zwischen den Schwerpunkten der Stränge von 8.3 bis 9.0 Å, während in **21** eine verzerrt tetragonale Stabpackung ausgebildet wird, s. **Abb. 3.2.7.1**. Jedes Polyanion wird hierbei von vier weiteren im Abstand von 10.6 bis 11.1 Å umgeben während die Beiden der nächsten Koordinationssphäre eine Distanz von 13.5 Å aufweisen und zwei weitere in einer Entfernung von 17.0 Å liegen. Durch die Flächenverknüpfung der Tetraeder sind diese stark

3. 2. catena-Halogenocuprate(I)

verzerrt und es liegen sehr kurze Abstände $d(\text{Cu-Cu})$ vor. Die Cu-I-Bindungslängen und Abstände $d(\text{Cu-Cu})$ sind in **Tabelle 3.2.7.2** aufgeführt.

Tabelle 3.2.7.2. Bindungslängen $d(\text{Cu-I})$ und Abstände $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ in **20** und **21**.

20			21		
Bindung		$d/\text{\AA}$	Bindung		$d/\text{\AA}$
Cu1	$-\mu\text{-I1}$	2.629(3)	Cu1	$-\mu\text{-I1}$	2.669(1)
	$-\mu_3\text{-I2}$	2.753(3)		$-\mu_3\text{-I2}$	2.550(1)
	$-\mu_3\text{-I3}$	3.016(4)		$-\mu_3\text{-I3}$	2.778(1)
	$-\mu_3\text{-I2\#2}$	2.546(3)		$-\mu_3\text{-I2\#1}$	2.836(1)
Cu2	$-\mu\text{-I1}$	2.640(3)	Cu2	$-\mu\text{-I1}$	2.625(1)
	$-\mu_3\text{-I2}$	2.760(3)		$-\mu_3\text{-I2\#1}$	2.734(1)
	$-\mu_3\text{-I3}$	2.774(3)		$-\mu_3\text{-I3}$	2.832(1)
	$-\mu_3\text{-I3\#1}$	2.539(3)		$-\mu_3\text{-I3\#2}$	2.541(1)
Abstand		$d/\text{\AA}$	Abstand		$d/\text{\AA}$
Cu1	$\cdots\text{Cu2}$	2.501(3)	Cu1	$\cdots\text{Cu2}$	2.500(1)
Cu1	$\cdots\text{Cu2\#2}$	2.686(4)	Cu1	$\cdots\text{Cu1\#1}$	2.680(2)
Cu2	$\cdots\text{Cu1\#1}$	2.686(4)	Cu2	$\cdots\text{Cu2\#2}$	2.610(2)

Es fällt auf, dass bei **20** eine Cu-I-Bindung mit einer Länge von über 3 Å vorliegt (Cu1-I3), während die längsten derartigen Bindungen bei **21** zwischen 2.80 und 2.85 Å liegen. Alle auftretenden Bindungen liegen aber deutlich unter der Summe der van der Waals Radien von Kupfer und Iod von 3.38 Å.^[57] Lediglich im 3,4,5-Tris(methylthio)-1,2-dithioliumiodocuprat(I) liegt ein Komplexanion der Summenformel $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$ vor, bei dem ein Abstand $d(\text{Cu-I})$ so lang ist, dass das Kupferatom als trigonal koordiniert betrachtet werden kann.^[12]

Typisch für diese Art des Polyanions ist das Auftreten sehr kurzer Abstände $d(\text{Cu-Cu})$, das durch die Flächenverknüpfung voll besetzter Tetraeder verursacht wird. Die kürzesten beobachteten Entfernungen liegen bei allen Verbindungen, die derartige Anionen enthalten, signifikant unter dem Abstand $d(\text{Cu-Cu})$ in metallischem Kupfer.^[195] Die Kupferatome zeichnen sich durch sehr große Ellipsoide aus. Bei Betrachtung selbiger mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90% fällt auf, dass die Ellipsoide über die Flächen der Tetraeder hinausragen, s. **Abb. 3.2.7.2.a)** Dass Kupferatome in den Flächen von Kupfer(I)halogenid-Tetraedern lokalisiert sind, wurde bereits bei $\gamma\text{-CuCl}$ und Cu_2MnCl_4 beobachtet.^[267] Deutlicher zeigt sich die Tendenz der Kupferatome in Halogenocupraten(I) die Abstände $d(\text{Cu-Cu})$ durch das Herausrücken aus der Tetraedermite zu maximieren bei einem *catena*-Iodocuprat(I), das sich mit dem N-isopentylchinoliniumkation bildet.^[219] In dieser

Verbindungen weisen zwei benachbarte Kupferatome jeweils eine so lange Cu-I-Bindung auf, dass man in einem Fall von einer 3+1 Koordination sprechen kann. Der entsprechende Abstand $d(\text{Cu-I})$ ist mit über 3.2 Å deutlich länger als bei **20**, s. **Abb. 3.2.7.2.b)**.

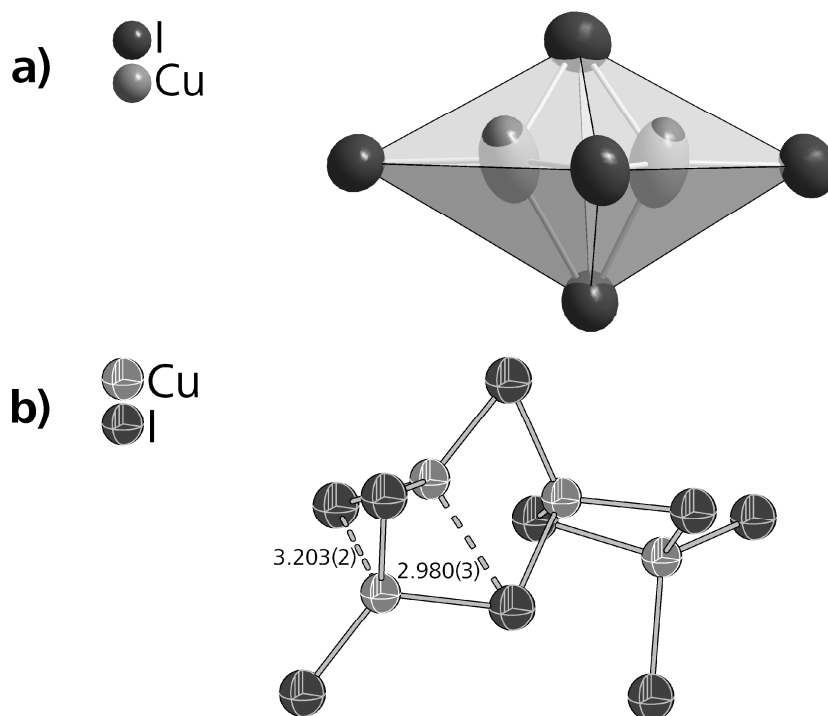


Abb. 3.2.7.2. (a)) Zwei CuI₄-Tetraeder in **20** mit 90% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ellipsoide und (b)) stark verzerrte CuI₄-Tetraeder zur Vermeidung einer Flächenverknüpfung^[219].

Unter den drei möglichen Konformationen, die ein Polyanion mit alternierender Kanten- und Flächenverknüpfung einnehmen kann, tritt die „up down up down“ Konformation wesentlich häufiger auf als „up up down down“ und „up up up up“.^[4] Bisher sind acht Vertreter der erstgenannten Konformation bekannt, die sich mit unterschiedlichen Kationen bilden.^[23,65,66,192,268-271] Der kürzeste innerhalb dieser Verbindungen auftretende Abstand $d(\text{Cu-Cu})$ liegt in der Tetramethylammoniumverbindung vor und ist mit 2.452(3) Å signifikant kürzer als die entsprechenden Abstände in **20** und **21**.^[268]

Die Kationen in **20** und **21** unterscheiden sich deutlich voneinander. In **20** liegt das hochgeladene, zweifach protonierte TmedaH₂²⁺-Kation vor, das zwei Ammonium-NH-Gruppen besitzt, die als Donor für starke N-H⋯I-Cu-Wasserstoffbrückenbindungen agieren können. In **21** liegt das verhältnismäßig niedrig geladene Benzyltriethylammoniumkation vor, das nicht über Ammonium-NH-Gruppen sondern lediglich über C-H-Donoren für Wasserstoffbrückenbindungen verfügt und durch die Benzylgruppe zur Ausbildung von Phenyl-Phenyl-Wechselwirkungen im Stande ist. Die unterschiedliche Art der Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen in diesen beiden Verbindungen ist

bereits an der Packung der Stränge deutlich zu erkennen, s. **Abb. 3.2.7.1**.

In **20** liegt eine sehr dichte Packung der Polyanionen vor, da jeweils zwei benachbarte Stränge über N-H \cdots I-Cu-Wasserstoffbrückenbindungen der Kationen zum dreifach verbrückenden I3-Atom mit einer Länge von 2.690(1) Å miteinander verbrückt werden. Die beiden N-H-Gruppen des Kations sind, wie in den Di(hydrohalogeniden) von Tmeda und in **13** und **14**, in entgegengesetzte Richtungen orientiert.^[245-247] Dadurch wird eine 2D-Schichtstruktur senkrecht zu [0 1 0] gebildet, s. **Abb. 3.2.7.3**. Am I3-Atom tritt auch der längste Abstand $d(\text{Cu-I})$ von 3.016(4) Å auf. Offensichtlich werden die Cu-I-Bindungen durch die Wasserstoffbrückenbindung geschwächt. Abgesehen von diesen H-Brücken treten keine weiteren auf, deren Länge kürzer ist als die Summe der van der Waals Radien von Wasserstoff- und Iodatom von 3.18 Å.^[57] Die kürzesten C-H \cdots I-Cu-Wasserstoffbrückenbindungen haben eine Länge von 3.191(1) Å, wobei allerdings erst ab einer Bindungslänge von 3.228(1) Å eine Vernetzung der Schichten zum 3D-Gerüst erfolgt.

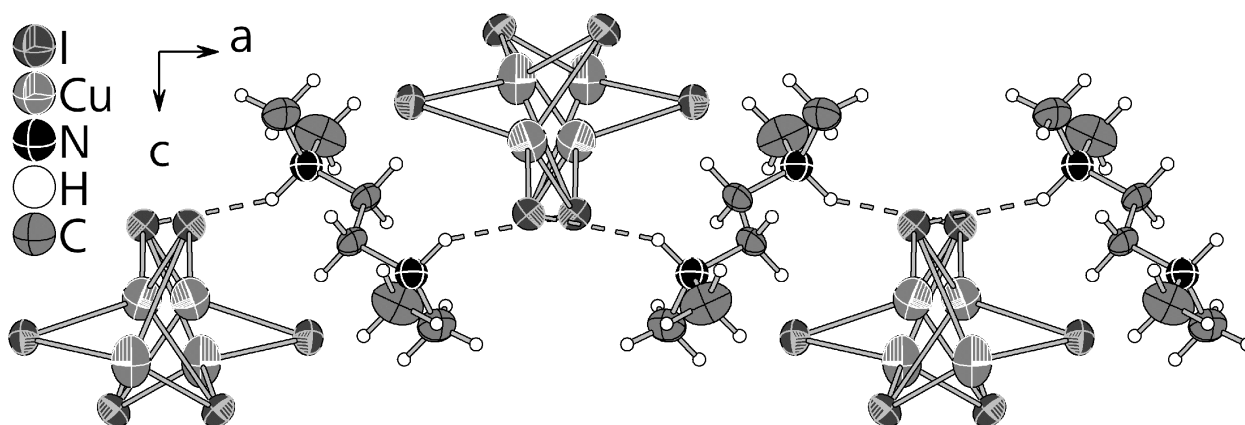


Abb. 3.2.7.3. Vernetzung der Polyanionen durch Wasserstoffbrückenbindungen in **20**.

In **21** liegen die Polyanionen deutlich isolierter voneinander vor. Die Benzyltriethylammonium-kationen sind in Doppelreihen zwischen jeweils zwei benachbarten Strängen angeordnet. Die Phenylringe innerhalb dieser Reihe stehen jeweils planparallel und leicht versetzt zueinander, wobei die Abstände zwischen den Schwerpunkten der Ringe 5.54(6) bzw. 5.89(8) Å betragen, s. **Abb. 3.2.7.4**. Diese Abstände liegen im Bereich einer OFF-Wechselwirkung.^[1,58] Gemäß neueren theoretischen Betrachtungen sind derartige Wechselwirkungen nur möglich, da die Destabilisierung durch die Kation-Kation-Wechselwirkung durch die stabilisierende Anion-Kation-Wechselwirkung überkompensiert wird.^[63] Die Anordnung der Kationen führt aber dennoch zur maximalen Isolation der Polyanionen gegenüber den Nachbarsträngen, wodurch die ungünstige elektrostatische Interaktion zwischen benachbarten Anionen minimiert wird, s. **Abb. 3.2.7.4**.

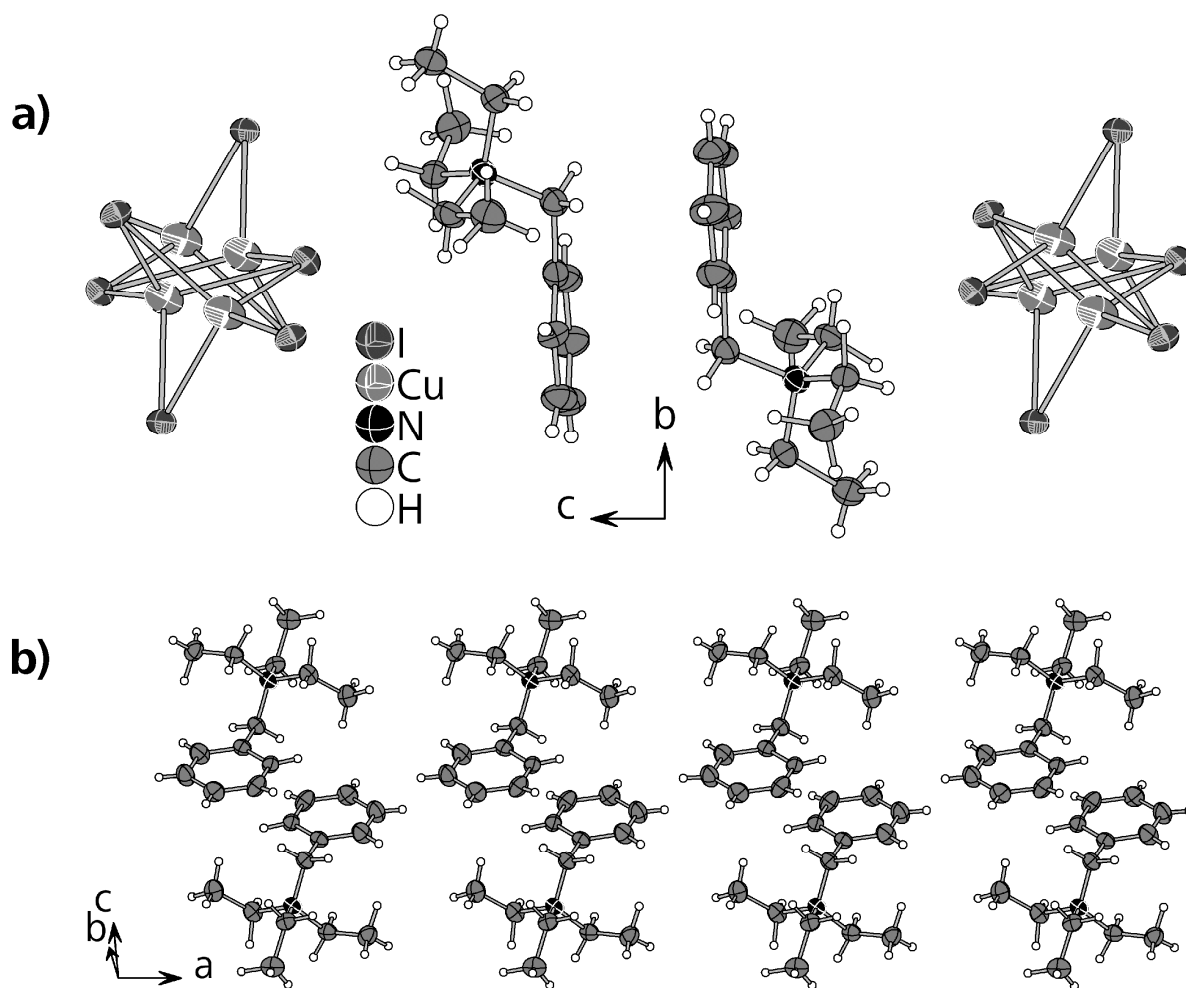


Abb. 3.2.7.4. (a) Packung der Kationen zwischen zwei benachbarten Polyanionen und (b) Orientierung der Kationen zueinander in **21**.

Auch in **21** treten C-H \cdots I-Cu-Wasserstoffbrückenbindungen auf. Die kürzeste beobachtete hat eine Länge von 2.94(3) Å. Die nächstlängere Bindung mit einer Länge von 3.248(7) Å verursacht bereits eine Vernetzung der Stränge zum 3D-Gerüst.

Die beiden Verbindungen verdeutlichen die unterschiedlichen Möglichkeiten zur Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen. In **20** liegen die Stränge sehr dicht beieinander, da dadurch starke gerichtete Wechselwirkungen zwischen den Iodoliganden der Polyanionen und den Ammoniumgruppen der Kationen auftreten können, wodurch sich eine Schichtstruktur ausbildet. In **21** wiederum liegen die Stränge stark isoliert vor, da die Kationen nur sehr schwache Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können und hauptsächlich durch die Abschirmung der einzelnen Polyanionen gegenüber deren Nachbarn Einfluss auf die Gesamtenergie nehmen.

Sowohl **20** als auch **21** zeigen keine Emission bei Anregung mit UV-Licht. Dies entspricht den Erwartungen, da bisher bei keiner Verbindung, die ein derartiges Polyanion enthält, Lichtemissionen beobachtet werden konnten.^[23,192]

3. 2. 8. [Cu(en)(enMe)]₂[Cu₇I₁₁]

Das Bis(Ethylendiamino-N-Methylethylendiamino-Kupfer(II))-catena-di- μ_4 -iodo-tri- μ_3 -iodo-penta- μ -iodo-iodo-heptacuprat(I) [Cu(en)(enCH₃)]₂[Cu₇I₁₁] (**22**) wurde in einer Solvothermalsynthese in Acetonitril aus Kupfer(I)iodid und Tmeda mit Kaliumiodid zur Erhöhung der Löslichkeit von CuI bei 170 °C innerhalb von 18 Stunden in sehr geringer Menge gebildet. Es wurden nur bei einer Synthese wenige Kristalle von **22** erhalten, weshalb nur Einkristalldaten vorliegen. Alle Reproduktionsversuche mit einem Überschuss an Tmeda führten zur Bildung von [Cu₂I₂(Tmeda)₂] (**6**). Bei allen weiteren wurden nur nicht umgesetzte Edukte und elementares Kupfer, durch Reduktion von Kupfer(I)iodid mit unprotoniertem Tmeda, erhalten. **22** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P*2₁/*c* (Nr. 14) mit den Zellkonstanten (aus der Einkristallstrukturanalyse) *a* = 10.5289(2) Å, *b* = 19.3944(4) Å, *c* = 19.9079(3) Å, β = 90.597(1)°, *V* = 4065.0(1) Å³, *Z* = 4. Weitere Struktur- und Verfeinerungsdaten finden sich in **Tabelle 3.2.8.1**.

Tabelle 3.2.8.1. Struktur und Verfeinerungsdaten von **22**

Summenformel	[N ₂ C ₂ H ₈] ₂ [N ₂ C ₃ H ₁₀] ₂ [Cu ₉ I ₁₁]
Formelmasse <i>M</i> / g mol ⁻¹	2236.23
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)
<i>a</i> / Å	10.5287(2)
<i>b</i> / Å	19.3940(4)
<i>c</i> / Å	19.9079(3)
β / °	90.598(1)
<i>V</i> / Å ³ , <i>Z</i>	4064.8(1), 4
Diffraktometer, <i>T</i>	Agilent Mova, 123 K
Strahlung, λ / Å	Mo-K α , 0.71073
Dichte ρ_{calc} / g cm ⁻³	3.654
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ / mm ⁻¹	12.984
gemessene Reflexe	36929
unabhängige Reflexe [<i>R</i> _{int}]	13436 [0.0359]
Data/restraints/Parameter	13436 / 0 / 449
<i>R</i> -Werte (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0372, <i>wR</i> ₂ = 0.0587
<i>R</i> -Werte (Alle Reflexe)	<i>R</i> ₁ = 0.0518, <i>wR</i> ₂ = 0.0627
GooF	1.066
$\Delta\rho_{\text{min}}$, $\Delta\rho_{\text{max}}$	-1.312, 1.732
Wichtungsparemeter	<i>a</i> = 0.0147, <i>b</i> = 5.3523

Bei der anionischen Kupfer(I)iodidteilstruktur handelt es sich um ein einzigartiges Polyanion, das ausschließlich aus CuI_4 -Tetraedern besteht, welche miteinander über Kanten und Ecken verknüpft sind. Das Polyanion weist alternierend Doppelstrang- und Einzelstrangfragmente auf, da jeweils vier kantenverknüpfte CuI_4 -Tetraederbaueinheiten ein Doppelstrangfragment bilden, das durch Einzelstrangfragmente bestehend aus zwei Baueinheiten mit benachbarten Doppelstrangfragmenten verknüpft wird. Ein weiterer Tetraeder ist mit dem Einzelstrang über eine Kante und mit dem Doppelstrang über zwei Kanten so verknüpft, dass ein Iodoligand (I_4) nicht an der Verbrückung der Baueinheiten beteiligt ist. Diese zusätzlichen Tetraeder liegen alle auf der gleichen Seite des Polyanions, s. **Abb. 3.2.8.1**. An jeder Verknüpfungsstelle der Einzelstrang- und Doppelstrangfragmente wird ein unbesetzter I_4 -Tetraeder gebildet, der mit drei benachbarten CuI_4 -Tetraedern flächen- bzw. kantenverknüpft ist.

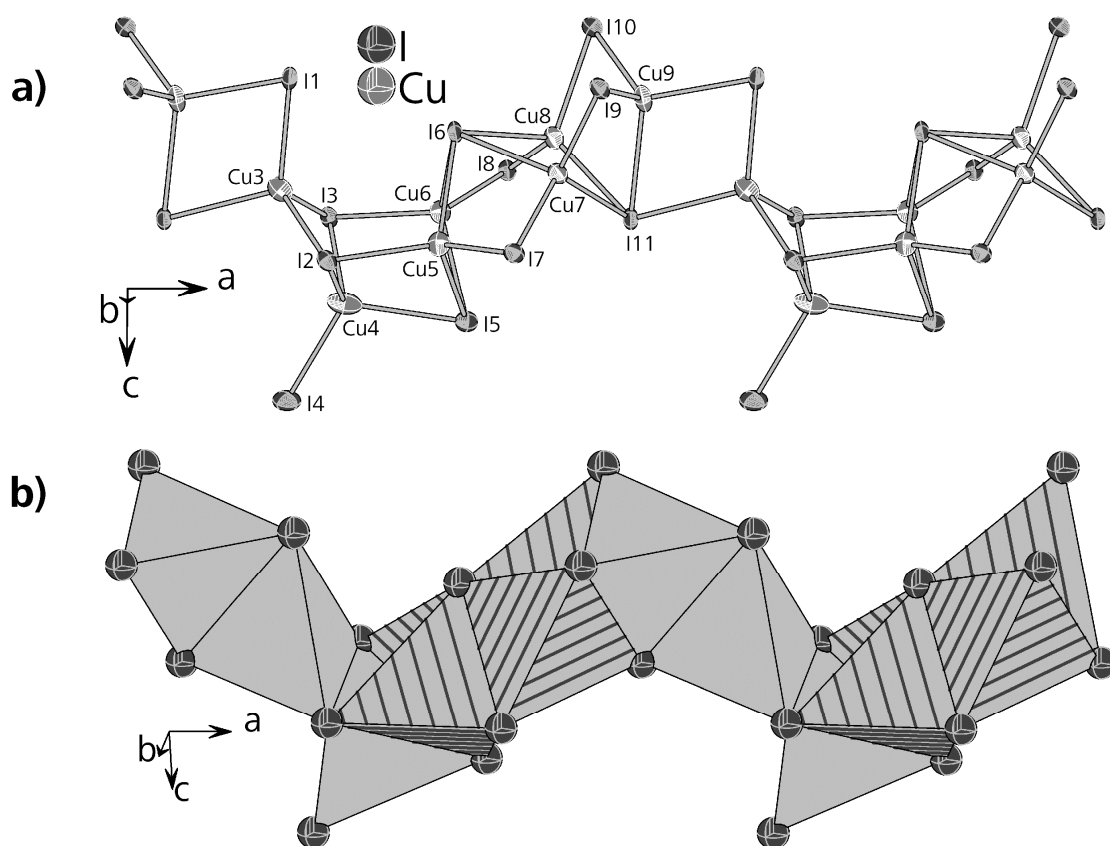


Abb. 3.2.8.1. Anion in **22** (a) in Ball-and-Stick-Darstellung und (b) Polyederdarstellung. Schraffierte Polyeder stellen die Doppelstrangfragmente und einfarbig hellgraue die Einzelstrangfragmente dar.

Die Atome Cu4 und I4 sind auf jeweils zwei Lagen fehlgeordnet. Die Besetzungsparameter liegen bei 73(4)% (Cu4) und 27(4)% ($\text{Cu4}'$) bzw. bei 82(2)% (I4) und 18(2)% ($\text{I4}'$). $\text{Cu4}'$ ist gegenüber Cu4 weiter von I5 entfernt und dadurch nahezu trigonal durch I2 , I3 und $\text{I4/I4}'$ koordiniert, s. **Abb. 3.2.8.2**. Die Fehlordnung des Iodoliganden hat nur geringe

Auswirkungen auf die Abstände zur Cu4 bzw. Cu4' Position.

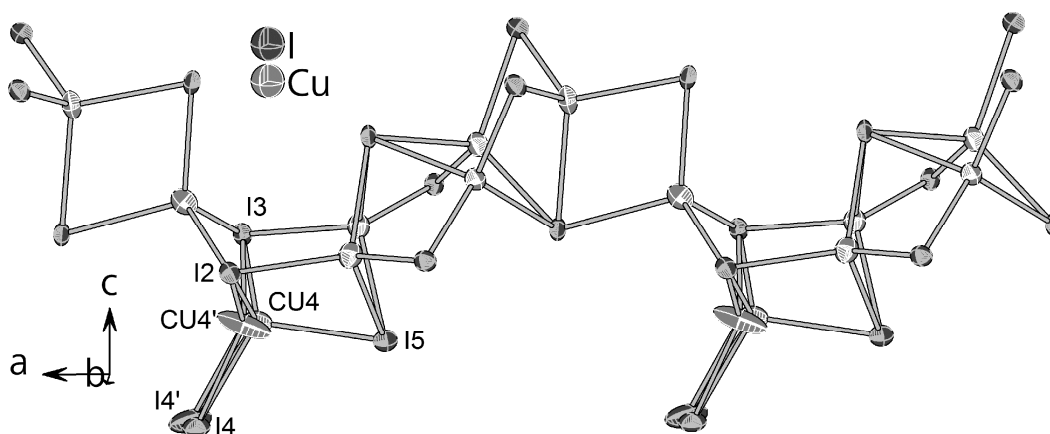


Abb. 3.2.8.2. Polyanion mit Fehlordnung.

Die Polyanionen verlaufen parallel zu $[1\ 0\ 0]$ und bilden eine hexagonale Stabpackung aus mit Abständen zwischen den Schwerpunkten der Stränge von 9.9 bis 11.1 Å. Die Stränge weisen zwei unterschiedliche Orientierungen auf, die sich anhand der Richtung in die der terminale Iodoligand zeigt unterscheiden lassen und eine AB-Stapelfolge leicht im Zickzack verlaufender Schichten von Anionen mit gleicher Orientierung parallel zu $[0\ 1\ 0]$ ausbilden, s.

Abb. 3.2.8.3.

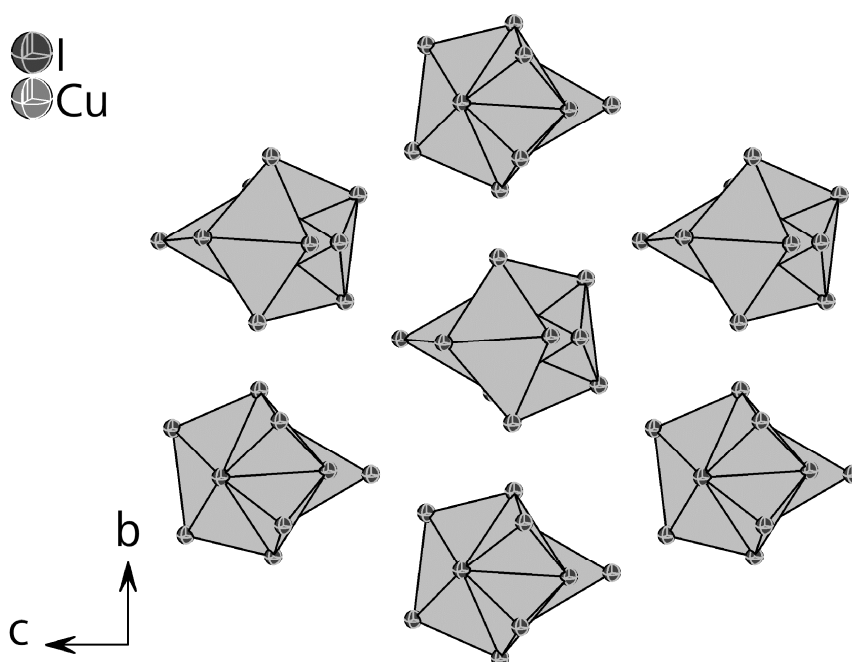


Abb. 3.2.8.3. Packung der Polyanionen in **22**.

Die auftretenden Kupfer-Iod-Bindungslängen weisen eine große Bandbreite auf, s. **Tabelle 3.2.8.2**. Sie reichen von 2.557(1) bis 2.867(0) Å. Der kürzeste Abstand tritt am einzigen terminalen Iodoliganden der Verbindung auf, wobei die nächst längeren Abstände, die bei

zweifach verbrückenden Iodoliganden auftreten, nahezu genauso kurz sind. Der längste Abstand tritt bei einem vierfach verbrückenden Iodoliganden auf, was den Beobachtungen, die bei den vorher beschriebenen Verbindungen gemacht wurden entspricht. Die Cu-I-Bindungslängen steigen mit steigender Koordinationszahl der Iodoliganden. Da die Kupferatome versuchen einen möglichst großen Abstand voneinander einzuhalten, rücken sie auf die terminalen oder zweifach verbrückenden Iodoliganden zu. Die Abstände $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ zeigen ebenfalls eine große Varianz. Die Mehrzahl der Abstände liegt über 3 Å und ist nicht aufgeführt, aber es treten auch vier Abstände im Bereich um 2.8 Å auf, die damit der Summe der van der Waals Radien entsprechen.^[57] Beim Doppelstrangfragment fällt auf, dass die Abstände $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ entlang des Strangverlaufs ($\text{Cu5}\cdots\text{Cu7}$ und $\text{Cu6}\cdots\text{Cu8}$) wesentlich länger sind als die Abstände quer zum Strangverlauf ($\text{Cu5}\cdots\text{Cu6}$ und $\text{Cu7}\cdots\text{Cu8}$).

Tabelle 3.2.8.2. Cu-I-Bindungslängen und Abstände $d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ in **22**.

Cu-Atom	I-Atom	$d/\text{Å}$	Cu-Atom	I-Atom	$d/\text{Å}$
Cu3	$\mu\text{-I1}$	2.584(1)	Cu6	$\mu\text{-I6}$	2.675(1)
	$\mu\text{-I2\#2}$	2.666(1)		$\mu\text{-I8\#2}$	2.619(1)
	$\mu\text{-I3\#2}$	2.671(1)		$\mu\text{-I6}$	2.731(1)
	$\mu\text{-I11\#2}$	2.723(1)		$\mu\text{-I7\#2}$	2.646(1)
Cu4	$\mu\text{-I2}$	2.670(4)	Cu8	$\mu\text{-I9}$	2.623(1)
	$\mu\text{-I3}$	2.635(4)		$\mu\text{-I11\#2}$	2.652(1)
	I4	2.597(4)		$\mu\text{-I6}$	2.710(1)
	I4'	2.58(1)		$\mu\text{-I8\#4}$	2.654(1)
Cu4'	$\mu\text{-I5}$	2.782(1)	Cu9	$\mu\text{-I10}$	2.625(1)
	$\mu\text{-I2}$	2.64(1)		$\mu\text{-I11\#2}$	2.654(1)
	$\mu\text{-I3}$	2.67(1)		$\mu\text{-I1\#1}$	2.596(1)
	I4	2.41(2)		$\mu\text{-I9}$	2.648(1)
Cu5	I4'	2.39(3)		$\mu\text{-I10}$	2.644(1)
	$\mu\text{-I5}$	3.01(4)		$\mu\text{-I11\#2}$	2.867(1)
	$\mu\text{-I2}$	2.643(1)			
	$\mu\text{-I5}$	2.664(1)			
Cu6	$\mu\text{-I6}$	2.680(1)			
	$\mu\text{-I7}$	2.623(1)			
	$\mu\text{-I3}$	2.644(1)			
	$\mu\text{-I5}$	2.678(1)			
			Cu-Atom	Cu-Atom	$d/\text{Å}$
			Cu3	Cu4'#2	2.95(2)
			Cu5	Cu6	2.806(1)
			Cu7	Cu8	2.759(1)
			Cu7	Cu9	2.738(1)
			Cu8	Cu9	2.771(1)

Es ist bisher kein anderes Halogenocuprat(I) mit einem Polyanion der Summenformel

3. 2. catena-Halogenocuprate(I)

$[\text{Cu}_7\text{X}_{11}]^{4-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) oder einem annähernd gleichen Verknüpfungsmuster von CuI_4 -Tetraedern bekannt.

Beim Kation in **22** handelt es sich um einen Kupfer(II)alkylaminokomplex. Das Kupfer(II)kation wird hierbei annähernd quadratisch planar von einem Ethylendiamin- und einem N-Methylethylendiaminliganden koordiniert. Die Abstände in der Koordinationssphäre der Kupferatome sind in **Tabelle 3.2.8.3** wiedergegeben.

Von den zwei symmetrieunabhängigen Kationen der Verbindung ist eines auf zwei Positionen im Verhältnis 57:43. Die Verschiebung der beiden Positionen gegeneinander entspricht in sehr grober Näherung einer 180° Rotation um die Senkrechte auf der Ligandenebene mit anschließender Spiegelung an dieser Ebene, s. **Abb. 3.2.8.4**. Es sind noch weitere Beispiele für Kupfer(II)komplexe mit fehlgeordneten Ethylendiaminliganden bekannt.^[238,272,273]

Tabelle 3.2.8.3. Abstände in der Koordinationssphäre der Cu-Atome der Kationen in **22**.

Cu-Atom	Ligandatom	d/ Å	Cu-Atom	Ligandatom	d/ Å
Cu1	N1	2.031(4)	Cu2	N8	2.23(4)
	N2	2.004(4)		μ -I7	3.260(4)
	N3	2.020(4)		μ -I10	3.338(4)
	N4	2.027(4)	Cu2'	N5'	2.05(2)
	I4	3.119(2)		N6'	1.87(2)
	I4'	3.183(4)		N7'	2.02(2)
Cu2	μ -I8	3.311(1)		N8'	2.01(2)
	N5	2.01(2)		μ -I7	3.253(4)
	N6	2.03(2)		μ -I10	3.319(4)
	N7	2.00(3)			

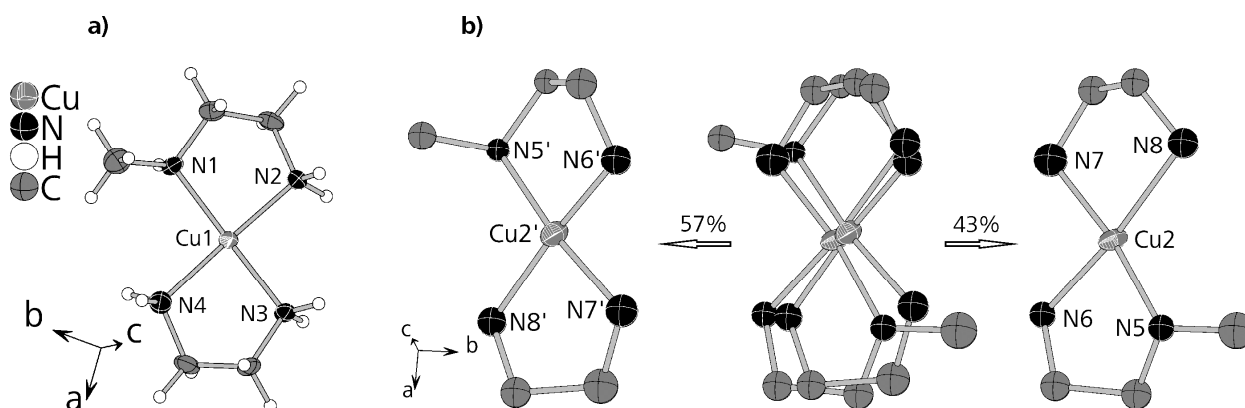
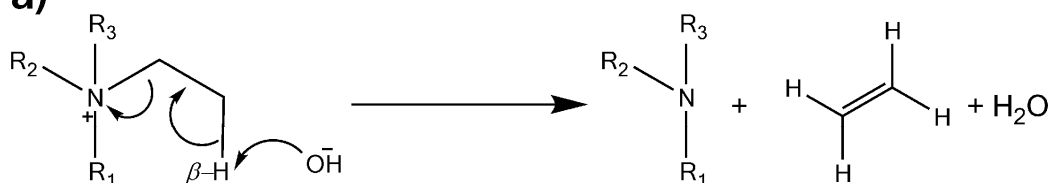
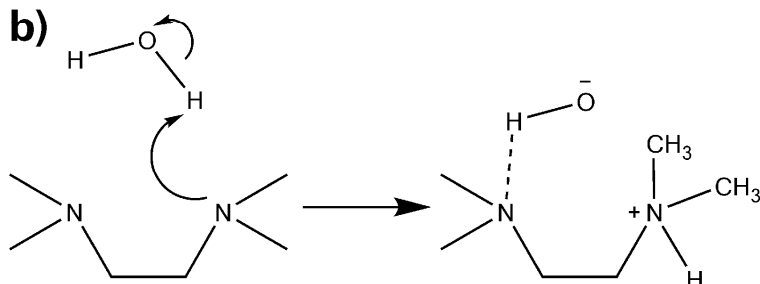
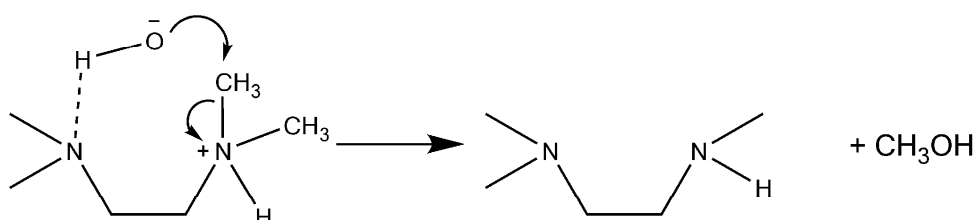


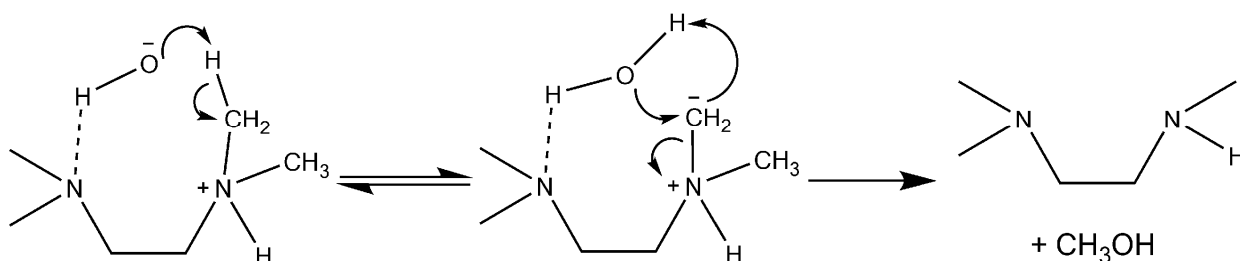
Abb. 3.2.8.4. (a) Geordnetes und (b) fehlgeordnetes Kation in **22**.

Beim fehlgeordneten Kation sind keine Wasserstoffatome gezeigt.

Die Liganden werden durch eine Zersetzungsreaktion der Tmedamoleküle, die als Edukt beigelegt wurden, gebildet. Bekanntermaßen kann bei Alkylaminen mit Wasserstoffatomen in β -Position zum Stickstoffatom bei hohen Temperaturen eine in situ Dealkylierung stattfinden, die üblicherweise in Form einer Hoffmann-Eliminierung, unter Bildung einer C-C-Doppelbindung abläuft,^[274-276] s. **Reaktionsschema 3.2.8.1.a)**. Es ist allerdings nicht möglich Methylgruppen auf diese Art abzuspalten, da diese keine Wasserstoffatome in β -Position aufweisen. Es besteht dennoch die Möglichkeit Methylgruppen in Aminen basenkatalysiert abzuspalten. Dies geschieht in Gegenwart von Wasser unter Bildung von Methanol oder, in Gegenwart von Methanol, unter Bildung von Dimethylether.^[277-281] Die Reaktion kann, abhängig von der Art der weiteren Alkylgruppen am Stickstoffatom, in Form einer S_N2 -Reaktion oder über ein Ylidintermediat ablaufen, s. **Reaktionsschema 3.2.8.1.b)**. Bei der basenkatalysierten Abspaltung von Methylgruppen bei Tmeda ist es nicht notwendig Base zuzugeben, da dieses aus vorhandenem Wasser durch Deprotonierung Hydroxidionen bildet, wie in Mechanismus **b)** gezeigt. Für die Synthesen wurden weder die Lösungsmittel getrocknet noch die Ampullen ausgeheizt, wodurch eine ausreichende Menge an Restwasser vorhanden ist, um die Reaktion zu ermöglichen.

a)**b)***S_N2*-Mechanismus

Ylidmechanismus

**Schema 3.2.8.1.** (a) Hoffmann-Eliminierung und (b)) basenkatalysierte Abspaltung von Methylgruppen.

Bei genauer Betrachtung der Kupfer(II)komplexbkationen fällt auf, dass die Kupfer(II)ionen in größerem Abstand auch durch Iodoliganden des Polyanions koordiniert werden. Das Kupferatom des geordneten Kations wird durch den fehlgeordneten, terminalen Iodoliganden des Polyanions im Abstand von 3.119(2) Å (3.183(4) Å für I4') und einen μ -Iodoliganden im Abstand von 3.311(1) Å koordiniert. Das fehlgeordnete Kation wird ausschließlich durch μ -Iodoliganden koordiniert und die Abstände $d(\text{Cu-I})$ liegen noch knapp unterhalb der Summe der van der Waals Radien von Kupfer und Iod von 3.38 Å.^[57] Diese 4+2-Koordination entspricht genau dem zu erwartenden Koordinationspolyeder für ein Jahn-

Teller-Ion wie das Kupfer(II)ion mit seiner $3d^9$ Elektronenkonfiguration, s. **Abb. 3.2.8.5**. Dies spricht für das Vorhandensein von Kupfer in der Oxidationsstufe +2 was auch durch die Farbe der Kristalle bestätigt wird, da **22** im Gegensatz zu den meisten anderen im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen keine farblosen Kristalle aufweist.

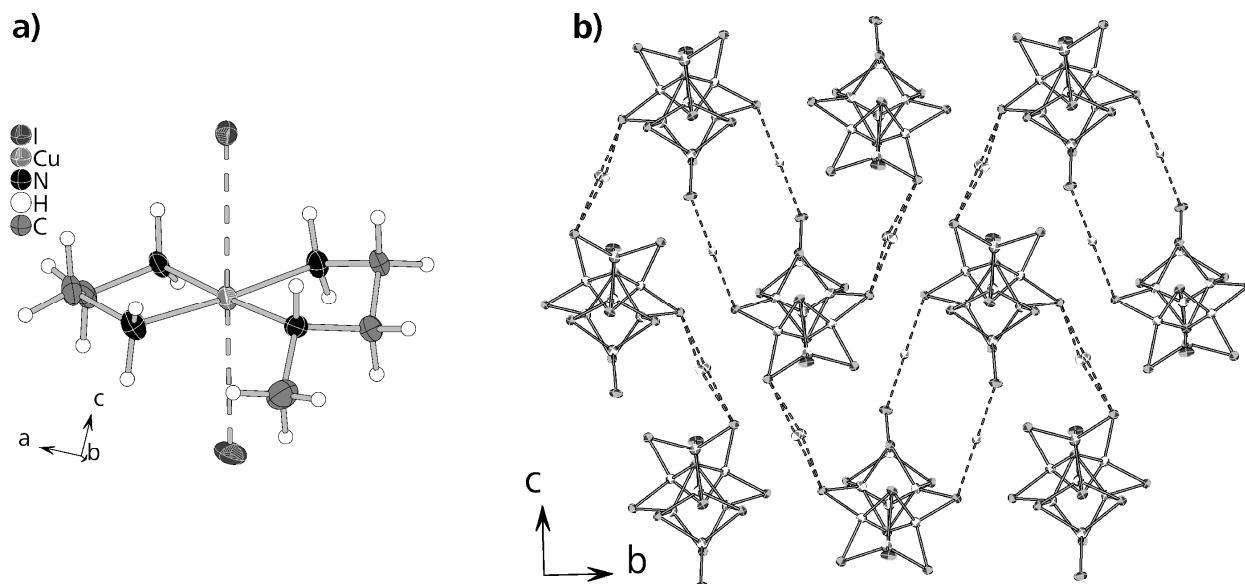


Abb. 3.2.8.5. (a)) Koordinationssphäre des geordneten Kations und (b)) Ausschnitt aus dem 3D-Netzwerk durch Cu-I-Bindungen zu den Kationen. Organische Liganden in (b)) wurden der Übersicht halber entfernt

Durch die Koordination der Iodoliganden an die Kupfer(II)kationen werden jeweils zwei benachbarte Iodocuprat(I)stränge miteinander vernetzt, wodurch ein 3D-Netzwerk entsteht, s. **Abb. 3.2.8.5**. Die geordneten Kationen verursachen für sich betrachtet eine Verknüpfung zweier benachbarter Stränge zu einem Doppelstrang. Bei ausschließlicher Betrachtung der fehlgeordneten Kationen verursachen diese eine Verknüpfung benachbarter Stränge zu einer Schichtstruktur senkrecht zu $[0\ 1\ 0]$.

Eine derartige 4+2-Koordination von Kupfer(II)kationen durch Alkylamin- oder Amminliganden und Halogenoliganden eines Kupfer(I)halogenid-Polyanions ist typisch für Halogenocuprate(I) in denen Kupfer(II)komplexe als Kationen auftreten. [3,6,236,237,282]

Neben diesen sehr langen Cu-I-Kontakten sind die kationischen Komplexe noch über sehr kurze $N-H\cdots I-Cu-$ und $C-H\cdots I-Cu-$ Wasserstoffbrückenbindungen mit den Anionen verbunden. Die hierbei auftretenden Abstände $d(H\cdots I)$ zählen zu den kürzesten, die im Rahmen dieser Arbeit beobachtet wurden und sind in der gleichen Größenordnung wie die Abstände $d(H\cdots Br)$ bei **7**. Analog zu **7** führt die separate Betrachtung der zwei möglichen Orientierungen des fehlgeordneten Kations zu stark unterschiedlichen Verknüpfungsmustern der Polyanionen.

Betrachtet man ausschließlich das geordnete und das zu 57% besetzte Kation, so liegt die kürzeste auftretende N-H...I-Cu-Wasserstoffbrückenbindung bei 2.741(1) Å und wird durch das fehlgeordnete Kation ausgebildet. Die kürzesten Bindungen des geordneten Kations liegen bei 2.778(1) Å. Bei 2.788(1) Å wird eine neue Bindung vom fehlgeordneten Kation ausgebildet, die zu einer Verknüpfung benachbarter Polyanionen zu Doppelsträngen führen, s. **Abb. 3.2.8.6.a)**.

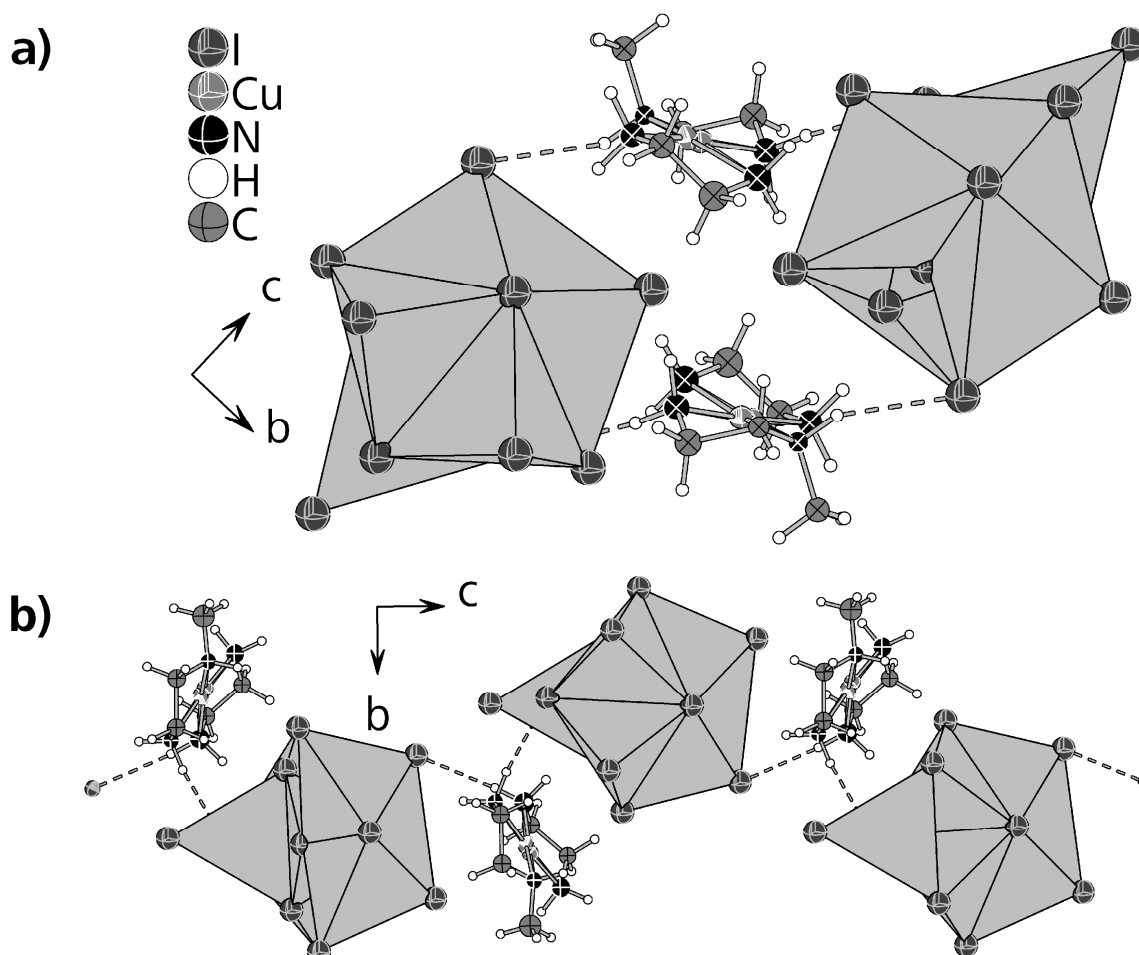


Abb. 3.2.8.6. Vernetzung der Polyanionen (a) zum Doppelstrang und (b)) zur 2D-Schichtstruktur in **22**.

Das geordnete Kation beteiligt sich durch eine weitere N-H...I-Cu-Wasserstoffbrückenbindung mit einer Länge von 2.792(1) Å ebenfalls an der Vernetzung der Polyanionen, wodurch eine 3D-Gerüststruktur ausgebildet wird. Der kürzeste C-H...I-Cu-Kontakt liegt in der hier beschriebenen Situation bei 2.892(1) Å und wird durch die Methylgruppe des zu 57% besetzten Kations ausgebildet.

Betrachtet man ausschließlich das geordnete und das zu 43% besetzte Kation, so liegt die kürzeste auftretende N-H...I-Cu-Wasserstoffbrückenbindung bei 2.672(1) Å und wird durch das fehlgeordnete Kation ausgebildet. Dieses bildet eine weitere Bindung mit einer Länge

von 2.739(1) Å wodurch sich eine 2D-Schichtstruktur senkrecht zu [0 1 0] formt, s. **Abb. 3.2.8.6.b**). Die kürzesten Bindungen zu den geordneten Kationen liegen bei 2.778(1) Å und führen zu keiner weiteren Vernetzung der Polyanionen. Erst die nächstlängere N-H...I-Cu-Wasserstoffbrückenbindung mit einer Länge von 2.792(1) Å führt zur Ausbildung des 3D-Gerüsts über die geordneten Kationen. Der kürzeste C-H...I-Cu-Kontakt liegt in der hier beschriebenen Situation bei 2.909(1) Å und wird durch die Methylgruppe des zu 43% besetzten Kations ausgebildet. Alle genannten Kontakte liegen deutlich unter der Summe der van der Waals Radien von Wasserstoffatom und Iodatom.^[57]

22 zeigt keinerlei Lumineszenz bei Anregung mit UV-Licht. Die braune Färbung der Kristalle ist auf die Absorption des kationischen Kupfer(II)komplexes zurückzuführen, die durch *d-d*-Anregung zu Stande kommt. Offenbar wirkt die Absorption durch das Kation quenchend auf die Lumineszenz des Anions, wie in analoger Weise bei **19** beobachtet.

3. 3. Dreidimensionale Gerüste

In Halogenocupraten(I) tritt nur selten zwei- oder dreidimensionale Vernetzung auf.^[25,29,36,37,39,242,283] Häufig wird eine derartige Vernetzung auch nur durch die Beteiligung von zweizähnigen, verbrückenden Liganden erreicht.^[100,104-107,284] Im Folgenden werden 3D-Gerüststrukturen beschrieben, welche Verbindungen darstellen, deren Vernetzung ohne Ligandenbeteiligung erfolgt. Darüber hinaus handelt es sich bei einer Gruppe von Iodocupraten(I) um die einzigen bisher bekannten Vertreter dieser Verbindungen, deren Kupfergehalt eine Phasenbreite aufweist.

3. 3. 1. $[(\text{DabcoH}_{1.25-n})_4][\text{Cu}_{11+4n}\text{I}_{16}]$ ($n = 0 \dots 0.75$)

Die Iodocuprate(I) $[(\text{DabcoH}_{1.25-n})_4][\text{Cu}_{11+4n}\text{I}_{16}]$ ($n = 0 \dots 0.75$) wurden in einer Solvothermalsynthese in Acetonitril bei 130 °C und einer Reaktionszeit von sechs Tagen hergestellt aus Kupfer(I)iodid, Dabcodi(hydroiodid)monohydrat^[145] und Dabcohydroiodid^[108] bzw Dabco und Dabcohydroiodid^[108] im richtigen Verhältnis um den Protonierungsgrad im Produkt einzustellen. Essenziell für die Bildung des Produktes war hierbei der Zusatz von 70 bis 100 mg tert-Butanol, da sich ansonsten kein Produkt bildete. Dieses wurde in 95 prozentiger Ausbeute - bezogen auf die eingesetzte Menge an Kupfer(I)iodid- in Form von farblosen, plättchenförmigen Kristallen erhalten. Die nicht umgesetzten 5% verblieben im Acetonitril gelöst. Die durchschnittlichen Protonierungsgrade der Dabcomoleküle wurden aus dem Kupfergehalt der Verbindungen berechnet, da N-H-C-Elementaranalysen aufgrund des hohen Kupfer- und Iodgehalts wenig aussagekräftig sind. Der tatsächliche Kupfergehalt wurde in einem Fall mittels Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt. Die Ergebnisse stimmen sehr gut mit den Werten überein, die aus Einkristallstrukturdaten für die Besetzung der Kupferlagen berechnet wurden, siehe **Tabelle 3.3.1.1**.

Tabelle 3.3.1.1. Ergebnisse der AAS-Messungen

Verbindung		23	24
Cu-Gehalt/ %	abgeleitet vom Protonierungsgrad	21.96	23.04
	AAS-1	21.9	23.2
	AAS-2	21.9	23.0
	AAS-3	22.0	22.9
	AAS-Mittelwert	21.93	23.04

Daraus ergeben sich die Summenformeln $[(\text{DabcoH}_{1.25})_4][\text{Cu}_{11}\text{I}_{16}]$ (**23**) und $[(\text{DabcoH}_{1.075})_4][\text{Cu}_{11.7}\text{I}_{16}]$ (**24**). Eine dritte Verbindung (**25**) wurde durch eine Einkristallstrukturanalyse bei 123 K charakterisiert und aus der Verfeinerung ergibt sich die Summenformel $[(\text{DabcoH}_{1.028})_4][\text{Cu}_{11.89}\text{I}_{16}]$. Alle Verbindungen kristallisieren rhomboedrisch in der Raumgruppe $R\bar{3}c$ (Nr. 167), $Z = 6$. Die Zellparameter vergrößern sich mit steigendem Kupfergehalt bzw. sinkendem Protonierungsgrad. Die Struktur und Verfeinerungsdaten der drei Verbindungen sind in **Tabelle 3.3.1.2.** wiedergegeben. Es ist noch eine Verbindung mit der Summenformel $[(\text{DabcoH}_{0.5})_4][\text{Cu}_{14}\text{I}_{16}]$, die zur gleichen Strukturfamilie gehört und die Randphase mit minimaler Protonierung darstellt.^[25]

Tabelle 3.3.1.2. Struktur- und Verfeinerungsdaten von **23**, **24** und **25**.

Verbindung	[DabcoH _{1.25}] ₄ [Cu ₁₁ I ₁₆] (23)	[DabcoH _{1.075}] ₄ [Cu _{11.7} I ₁₆] (24)	[DabcoH _{1.028}] ₄ [Cu _{11.89} I ₁₆] (25)
Formelmasse <i>M</i> / g mol ⁻¹	3183.08	3225.60	3238.81
Raumgruppe	- $R\bar{3}c$ (Nr. 167) -		
<i>a</i> / Å	12.935(2)	12.977(2)	12.8799(2)
<i>c</i> / Å	62.136(6)	62.163(6)	61.842(1)
<i>V</i> / Å ³ , <i>Z</i>	9003(3), 6	9066(3), 6	8884.6(3), 6
Diffraktometer, <i>T</i>	STOE IPDS I, 293 K	STOE IPDS I, 293 K	Gemini Ultra, 123 K
Strahlung, λ / Å	- Mo- K_{α} , 0.71073 -		
Dichte ρ_{calc} / g cm ⁻³	3.522	3.545	3.632
Absorptionskoeffizient	12.070	12.220	12.544
$\mu(\text{Mo-}K_{\alpha})$ / mm ⁻¹			
gemessene Reflexe	37061	20795	22396
unabhängige Reflexe [<i>R</i> _{int}]	1787 [0.0568]	1804 [0.0405]	2611 [0.0299]
Daten/restraints/Parameter	1787 / 0 / 104	1804 / 1 / 108	2611 / 1 / 111
<i>R</i> -Werte (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	<i>R</i> ₁ = 0.0388 <i>wR</i> ₂ = 0.0815	<i>R</i> ₁ = 0.0347 <i>wR</i> ₂ = 0.0859	<i>R</i> ₁ = 0.0229 <i>wR</i> ₂ = 0.0489
<i>R</i> -Werte (alle Reflexe)	<i>R</i> ₁ = 0.0477 <i>wR</i> ₂ = 0.0842	<i>R</i> ₁ = 0.0430 <i>wR</i> ₂ = 0.0888	<i>R</i> ₁ = 0.0292 <i>wR</i> ₂ = 0.0508
GooF	1.213	1.081	1.116
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}}$ / eÅ ⁻³	-1.209, 0.935	-1.476, 1.098	-0.701, 2.584
Wichtungsparemeter	a = 0.0458, b = 0	a = 0.0604, b = 0	a = 0.0247, b = 33.7523

Die Struktur der Verbindungen ist äußerst komplex und besteht bei einer Zusammensetzung von (DabcoH_{1.25})₂(Cu_{5.5}I₈) ausschließlich aus CuI₄-Tetraedern, welche über Ecken und Flächen miteinander verknüpft sind. Bei höherem Kupfergehalt treten neben CuI₄-Tetraedern auch CuI₃N-Tetraeder auf, s. nächste Seite. Die Cu-I- und Cu-N-Bindungslängen und Abstände *d*(Cu-Cu) bis 3 Å finden sich in **Tabelle 3.3.1.2**.

Ein zentrales Iodatome (I3, 6*b* Wyckoff Position) ist von 12 weiteren Iodatomen im Abstand von 4.2 Å ikosaedrisch umgeben. Dadurch entstehen 20 Tetraederlücken, die von jeweils vier Iodatomen aufgespannt werden. 14 von diesen Tetraederlücken sind durch fehlgeordnete Kupferatome besetzt (Cu2 und Cu3, 36*f* Wyckoff Position; Cu4, 12*c* Wyckoff Position), s. **Abb. 3.3.1.1.a**). Fehlgeordnete Kupferatome wurden in Halogenocupraten(I) mit 2D-Vernetzung und beim Auftreten von flächenverknüpften CuX₄-Tetraedern (X = Br, I) bereits mehrfach beobachtet.^[37,285-288] Die Cu4-Atome besetzen hierbei axiale Positionen wobei die Cu4-I3-Achse parallel zur *c*-Achse liegt, während die Cu2- und Cu3-Atome einen äquatorialen

Doppelring bilden, s. **Abb. 3.3.1.1.b**). Sechs Tetraederlücken im iodidzentrierten I_{12} -Ikosaeder bleiben unbesetzt.

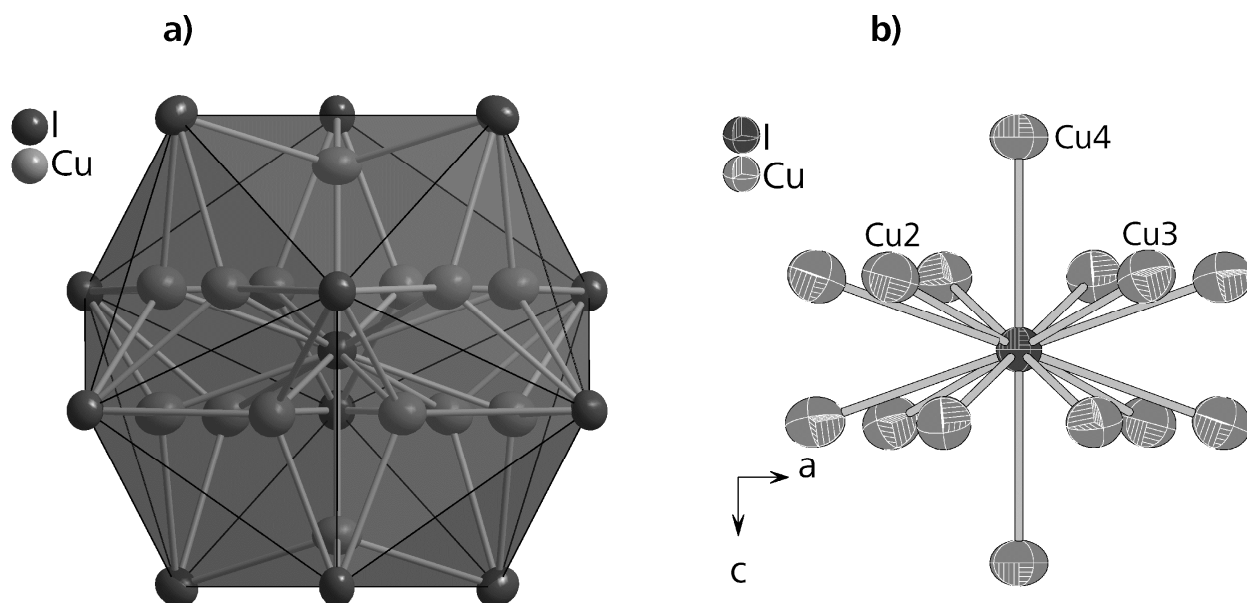


Abb. 3.3.1.1. (a) Iodidzentrierter I_{12} -Ikosaeder und (b) Koordinationssphäre des zentralen Iodatoms in **22**.

Sechs weitere CuI_4 -Tetraeder (Cu1, 36f Wyckoff Position) sind mit den Außenseiten dieser unbesetzten Tetraederlücken flächenverknüpft. Diese vollbesetzten CuI_4 -Tetraeder bilden durch Eckenverknüpfung mit weiteren CuI_4 -Tetraedern Paare aus, s. **Abb. 3.3.1.2.a**). Jeder Ikosaeder ist durch sechs derartige Paare mit sechs weiteren Ikosaedern verknüpft, da jeder CuI_4 -Tetraeder jedes Paares mit jeweils einem Ikosaeder flächenverknüpft ist und so ein dreidimensionales Gerüst bildet, s. **Abb 3.3.1.2.b**).

Tabelle 3.3.1.2. Cu-I-Bindungslängen und Abstände $d(\text{Cu-Cu})$ in **23**, **24** und **25**.

23			24		
Cu-Atom	I-Atom	d/ Å	Cu-Atom	I-Atom	d/ Å
Cu1	μ -I1	2.661(1)	Cu1	μ -I1	2.647(1)
	μ_3 -I2	2.646(1)		μ_3 -I2	2.697(1)
	μ_3 -I2	2.694(1)		μ_3 -I2	2.644(1)
	μ_3 -I4	2.678(1)		μ_3 -I4	2.689(1)
Cu2	μ_3 -I2	2.623(3)	Cu2	μ_3 -I2	2.616(3)
	μ_3 -I4	2.633(3)		μ_3 -I4	2.649(3)
	μ_3 -I4	2.654(3)		μ_3 -I4	2.628(3)
	μ_5 -I3	2.675(4)		μ_5 -I3	2.671(3)
Cu3	μ_3 -I2	2.612(3)	Cu3	μ_3 -I2	2.606(3)
	μ_3 -I4	2.650(3)		μ_3 -I4	2.644(3)
	μ_3 -I4	2.656(3)		μ_3 -I4	2.647(3)
	μ_5 -I3	2.661(4)		μ_5 -I3	2.664(3)
Cu4	μ_3 -I2	2.714(2)	Cu4	μ_3 -I2	2.703(7)
	μ_5 -I3	2.616(9)		μ_5 -I3	2.63(3)
			Cu5	N4	2.13(1)
				μ_3 -I2	2.763(2)
Cu-Atom	Cu-Atom	d/ Å	Cu-Atom	Cu-Atom	d/ Å
Cu1	Cu2	2.807(3)	Cu1	Cu2	2.832(3)
	Cu3	2.831(4)		Cu3	2.856(3)
	Cu4	2.749(2)		Cu4	2.760(5)
				Cu5	2.914(2)
25					
Cu-Atom	I-Atom	d/ Å	Cu-Atom	I-Atom	d/ Å
Cu1	μ -I1	2.645(1)	Cu3	μ_5 -I3	2.642(1)
	μ_3 -I2	2.670(1)	Cu4	μ_3 -I2	2.703(7)
	μ_3 -I2	2.629(1)		μ_5 -I3	2.59(3)
	μ_3 -I4	2.682(1)	Cu5	N4	2.126(5)
Cu2	μ_3 -I2	2.597(1)		μ_3 -I2	2.743(1)
	μ_3 -I4	2.646(1)			
	μ_3 -I4	2.627(1)	Cu-Atom	Cu-Atom	d/ Å
	μ_5 -I3	2.661(1)	Cu1	Cu2	2.798(1)
Cu3	μ_3 -I2	2.589(1)		Cu3	2.814(1)
	μ_3 -I4	2.627(1)		Cu4	2.732(5)
	μ_3 -I4	2.646(1)		Cu5	2.868(1)

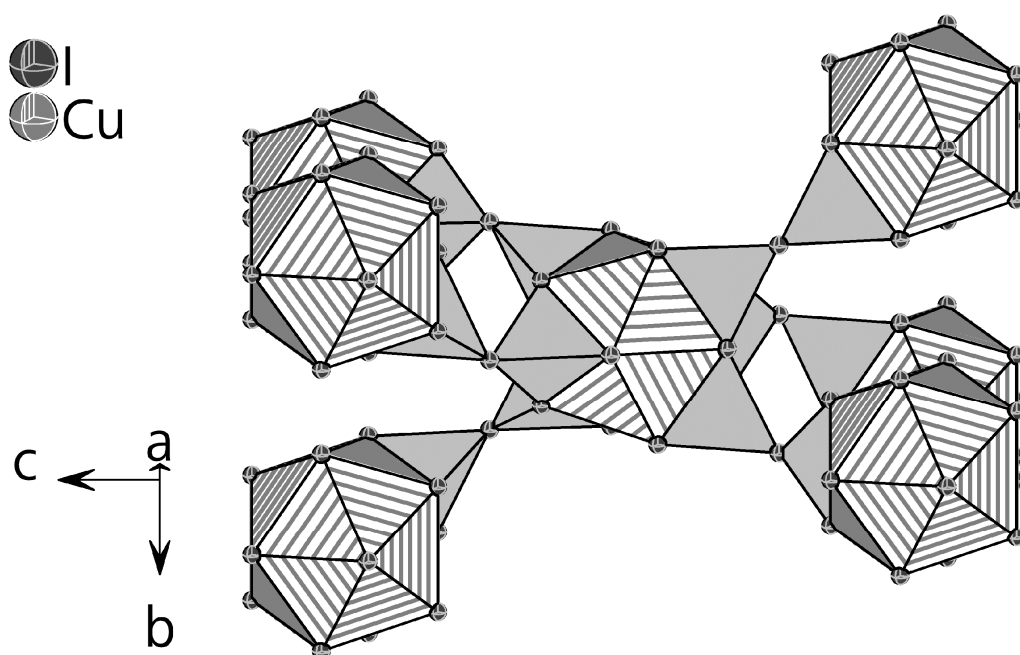


Abb. 3.3.1.2. Ikosaeder (schraffiert) mit verbrückenden Cu1I₄-Tetraedern (grau) **23**.

Die gerade beschriebene Struktur spiegelt den minimalen Kupfergehalt bei maximaler Protonierung der Dabcomoleküle wieder, worauf an späterer Stelle genauer eingegangen wird. Betrachtet man lediglich die vollbesetzten Cu1I₄-Tetraeder und ignoriert die fehlgeordneten Kupferatome, so fällt auf, dass diese eine zweidimensionale Doppelschichtstruktur senkrecht zu [0 0 1] aufbauen, welche alle Iodatome der Ikosaederhülle enthält. Lediglich das zentrale I3-Atom fehlt in diesem 2D-Gerüst, da es ausschließlich von fehlgeordneten Kupferatomen umgeben ist, s. **Abb. 3.3.1.3**.

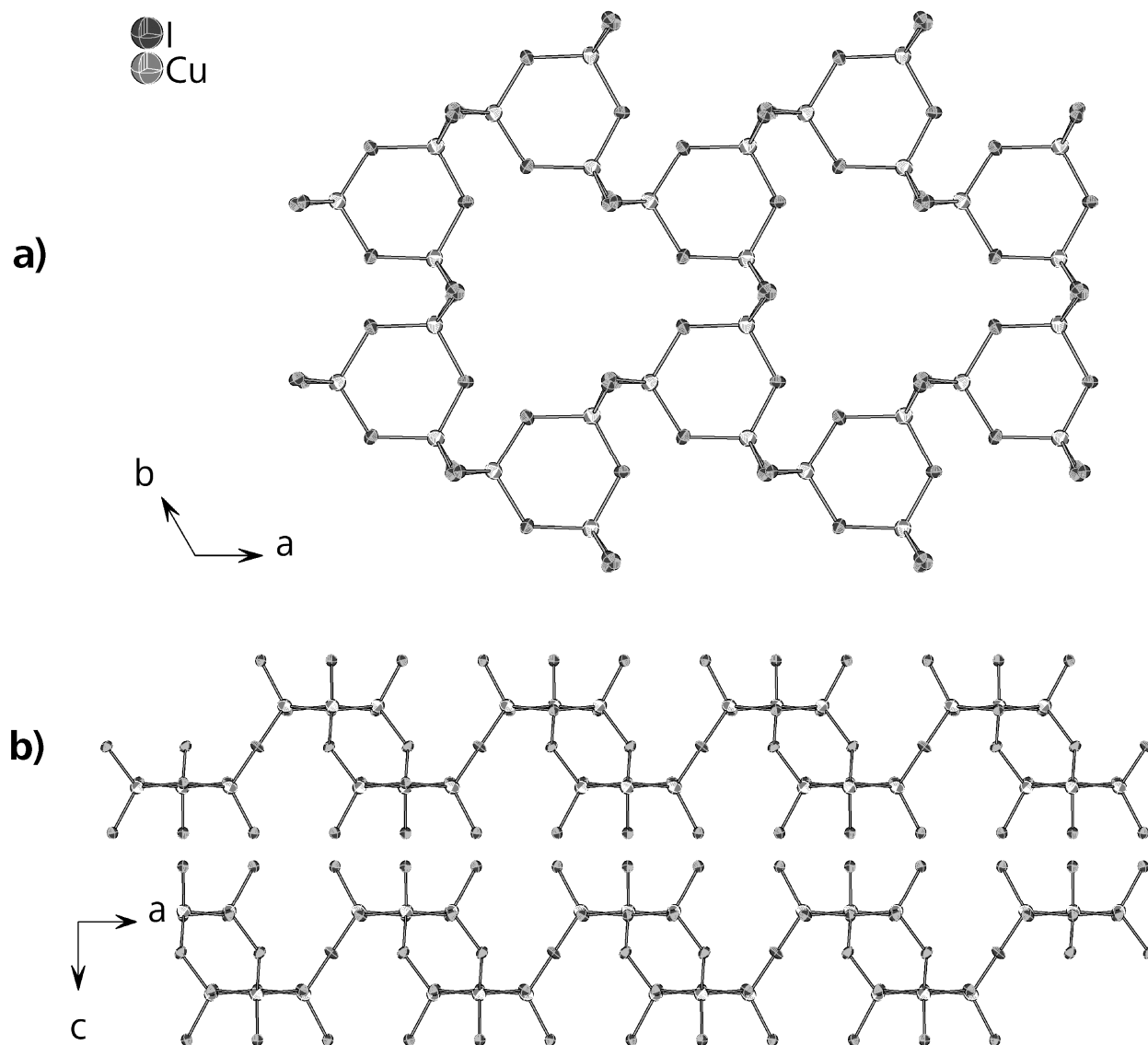


Abb. 3.3.1.3. Schichtstruktur aus CuI_4 -Tetraedern in **23** (a)) senkrecht und (b)) parallel zum Schichtverlauf.

Mit abnehmendem Protonierungsgrad wird eine zusätzliche Kupferlage (Cu5 , 12c Wyckoff Position) besetzt. Diese Lage wird durch drei Iodatome und ein Stickstoffatom (N4) eines Dabcomoleküls tetraedrisch koordiniert und der resultierende $\text{Cu5I}_3\text{N}$ -Tetraeder ist mit dem Cu4I_4 -Tetraeder flächenverknüpft, s. **Abb. 3.3.1.4**. Der Protonierungsgrad des N-Atoms ergibt sich aus dem Besetzungsfaktor von Cu5 , da die simultane Anwesenheit von Proton und Kupferatom durch den kurzen Cu-H -Abstand von unter 1.5 \AA ausgeschlossen werden kann. Der Besetzungsfaktor des Cu4 -Atoms sinkt mit zunehmender Besetzung von Cu5 . Bei **23** ($n = 0$) ist die Cu4 Lage zu 25% besetzt, während der Besetzungsfaktor bei **24** auf 5.7(1)% und bei **25** weiter auf 2.9(4)% sinkt. Die Cu5 -Lage in **24** weist eine Besetzung von 35% auf, während diese bei **25** bei 47.6(4)% liegt. Eine simultane Besetzung der beiden Lagen ist genauso wie bei Cu2 und Cu3 auszuschließen, da die Abstände $d(\text{Cu-Cu})$ zwischen den einzelnen fehlgeordneten Kupferatomen kürzer als 2 \AA sind. Bei minimaler Protonierung

(0.5 Protonen pro Dabcomolekül) ist die Cu5 Lage vollbesetzt und wird durch ein unprotoniertes N-Atom koordiniert.^[25]

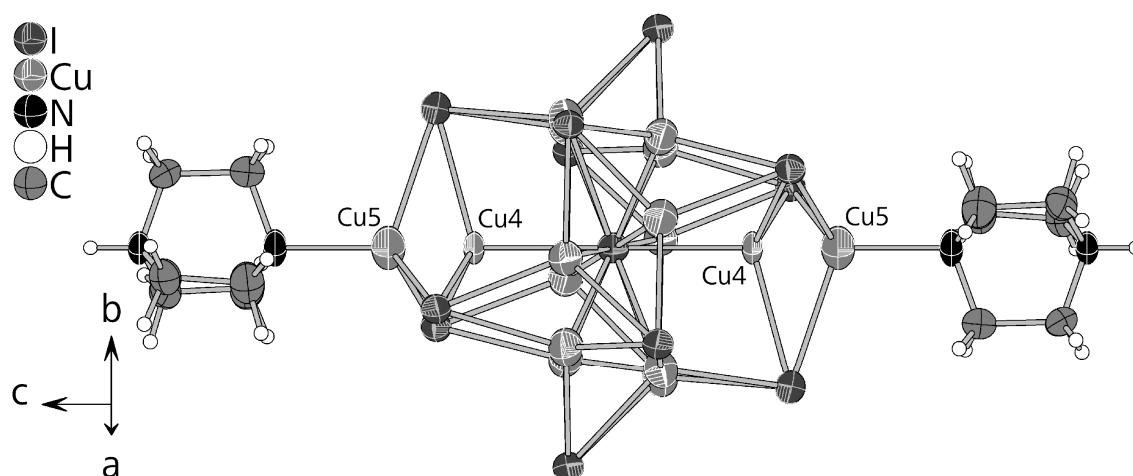


Abb. 3.3.1.4. Cu5-Positionen außerhalb des Ikosaeders mit Liganden in **24**.

Der Kupfergehalt im Ikosaeder, der durch die Summe der Besetzungsfaktoren von zwei Cu4-Atomen und jeweils sechs Cu2- und Cu3-Atomen bestimmt wird, beträgt bei maximaler Protonierung genau fünf Kupferatome. Mit abnehmender Protonierung bleibt der Kupfergehalt anfangs konstant, da die Abnahme des Besetzungsfaktors von Cu4 durch die zunehmenden Besetzungsfaktoren von Cu2 und Cu3 kompensiert wird, so dass der Gehalt bei **23**, **24**, und **25** konstant ist. Diese beiden Lagen weisen in **23** und **24** eine Besetzung von 3/8 (**23**) bzw. 40.7(1)% (**24**) auf, während in **25** Cu2 zu 38.5(2)% und Cu3 zu 42.9(2)% besetzt sind. Bei minimaler Protonierung wird auch der maximale Kupfergehalt der Ikosaeder von sechs Kupferatomen erreicht, da die Cu2 und Cu3 Besetzungsfaktoren den maximal möglichen Wert von 0.5 erreichen.^[25] Eine höhere Besetzung von Cu2 und Cu3 als 50% ist aufgrund der bereits erwähnten kurzen Abstände zwischen den Kupferatomen nicht möglich.

Es existiert ein weiterer hochsymmetrischer Iodocuprat(I)cluster, der aus 12 Iodatomen, die durch ein dreizehntes Iodatom zentriert werden, besteht. Hierbei handelt es sich um einen I_{12} -Cuboktaeder. Die acht Tetraederlücken dieses Clusters sind durch Kupferatome besetzt, während die quadratisch pyramidalen Lücken frei bleiben.^[22] Bei den, in der Dabcoverbindung auftretenden, I_{12} -Ikosaedern ist es theoretisch auch möglich acht Tetraederlücken innerhalb des Ikosaeders simultan zu besetzen ohne dass Abstände $d(\text{Cu-Cu})$ kürzer als 3 Å auftreten, indem die Cu2- und die Cu3-Atome zu 50% und die Cu4-Atome zu 100% besetzt werden. Dies resultiert in der Summenformel $[(\text{DabcoH}_{0.5})_4][\text{Cu}_{14}\text{I}_{16}]$, welche genau derjenigen der minimal protonierten Randphase entspricht.^[25] Die

3. 3. Dreidimensionale Gerüste

Koordinationssphären um das zentrale Iodatome der beiden unterschiedlichen Cluster bei acht besetzten Tetraederlücken ähneln einander sehr stark, wenn im Ikosaeder alle Cu²⁺- oder alle Cu³⁺-Atome voll besetzt werden, und verdeutlichen die Verwandtschaft der beiden hochsymmetrischen Cluster, s. **Abb. 3.3.1.5**. In beiden Fällen ist der resultierende Cu₈-Polyeder um das zentrale Iodatome nahezu würfelförmig mit Winkeln von 88 bis 92° an den Ecken.

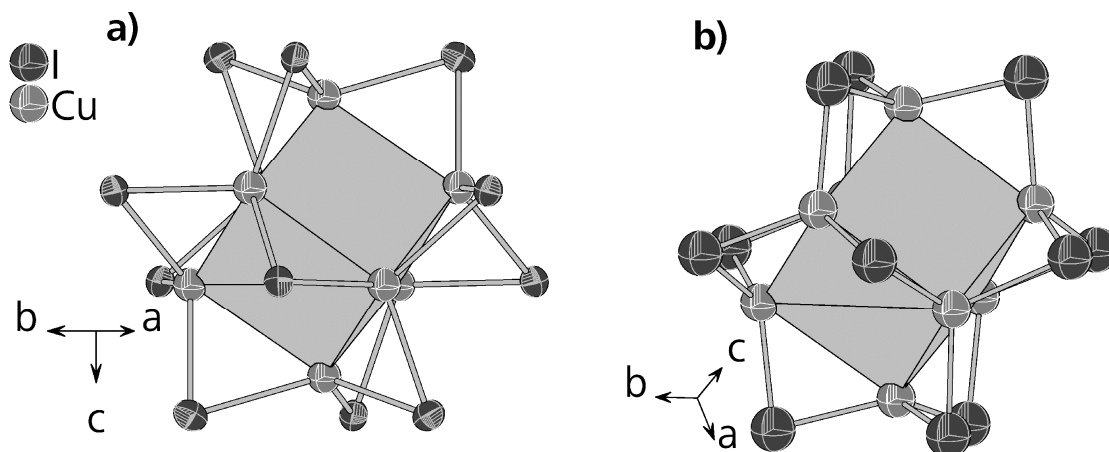


Abb. 3.3.1.5. (a)) Ikosaedrischer und (b)) cuboktaedrischer Cu₈I₃-Cluster mit würfelförmigem Koordinationspolyeder um das zentrale Iodatome.

Bei den Kationen der Verbindungen handelt es sich um Dabcomoleküle, die, wie bereits erwähnt, variable Protonierungsgrade und selbst unterschiedliche Protonierungsgrade innerhalb einer Verbindung aufweisen können. Es finden sich einige Berichte über Verbindungen, in denen Dabcomoleküle nebeneinander mit unterschiedlichen Protonierungsgraden vorliegen.^[289-291] In den hier beschriebenen Verbindungen bilden die Dabcomoleküle Kolonnen aus vier Molekülen, deren N-Atome alle in einer Reihe liegen. Diese Anordnung in Reihen entspricht der, die auch in vielen Salzen von einfach protoniertem Dabco vorzufinden ist und erklärt die Ähnlichkeit der Ramanspektren von DabcoHI und [(DabcoH_{1.25-n})₄][Cu_{11+4n}I₁₆] (n = 0...0.75),^[108,109] s. **Abb. 3.3.1.7.a** und **b**. Diese Anordnung in Kolonnen aus vier Molekülen legt auch den maximalen Protonierungsgrad fest, s. **Abb. 3.3.1.6**. Die N-Atome an den Enden der Kolonne (N₄) können maximal einfach protoniert werden. Innerhalb der Kolonne gibt es drei Stellen, an denen jeweils zwei N-Atome benachbarter Moleküle aufeinander zu zeigen. Durch die kurzen Abstände von 2.71-2.80 Å zwischen diesen N-Atomen (N₁...N_{1'}; N₂...N₃) kann nur ein Proton auf die beiden N-Atome verteilt werden. Somit enthält die Kolonne maximal zwei Protonen an den Enden und jeweils eines an jeder der drei Lücken zwischen den Dabcomolekülen. Diese Verteilung von fünf Protonen auf vier Moleküle entspricht einem durchschnittlichen Protonierungsgrad von 1.25.

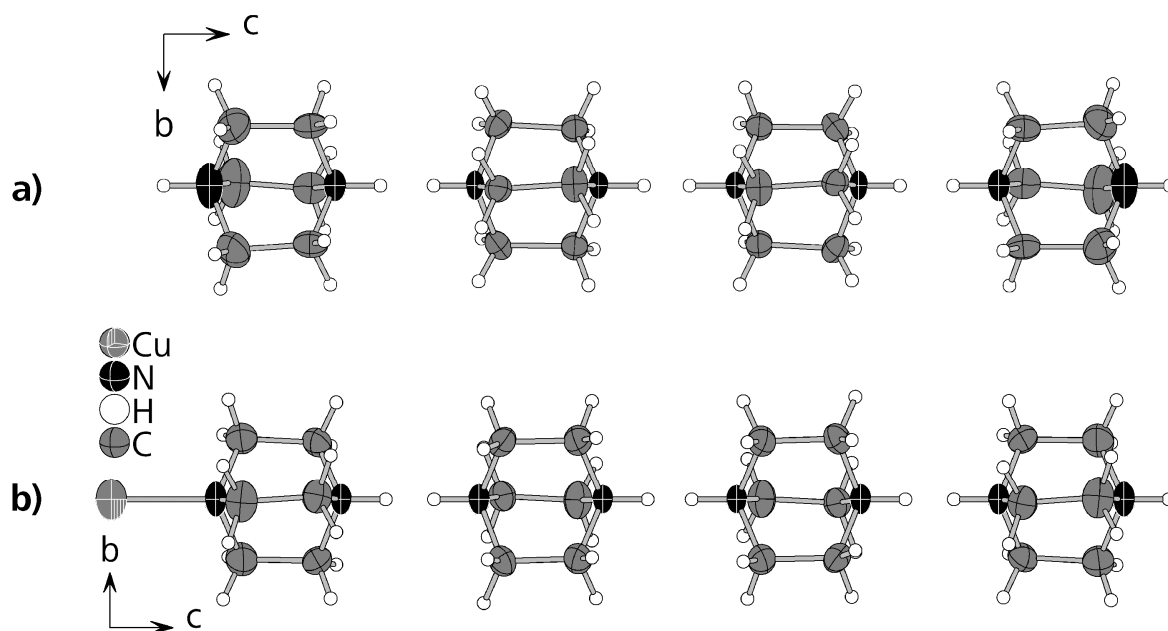


Abb. 3.3.1.6. Kolonnen von Kationen (a) in **23** und (b) in **24** bzw. **25**.

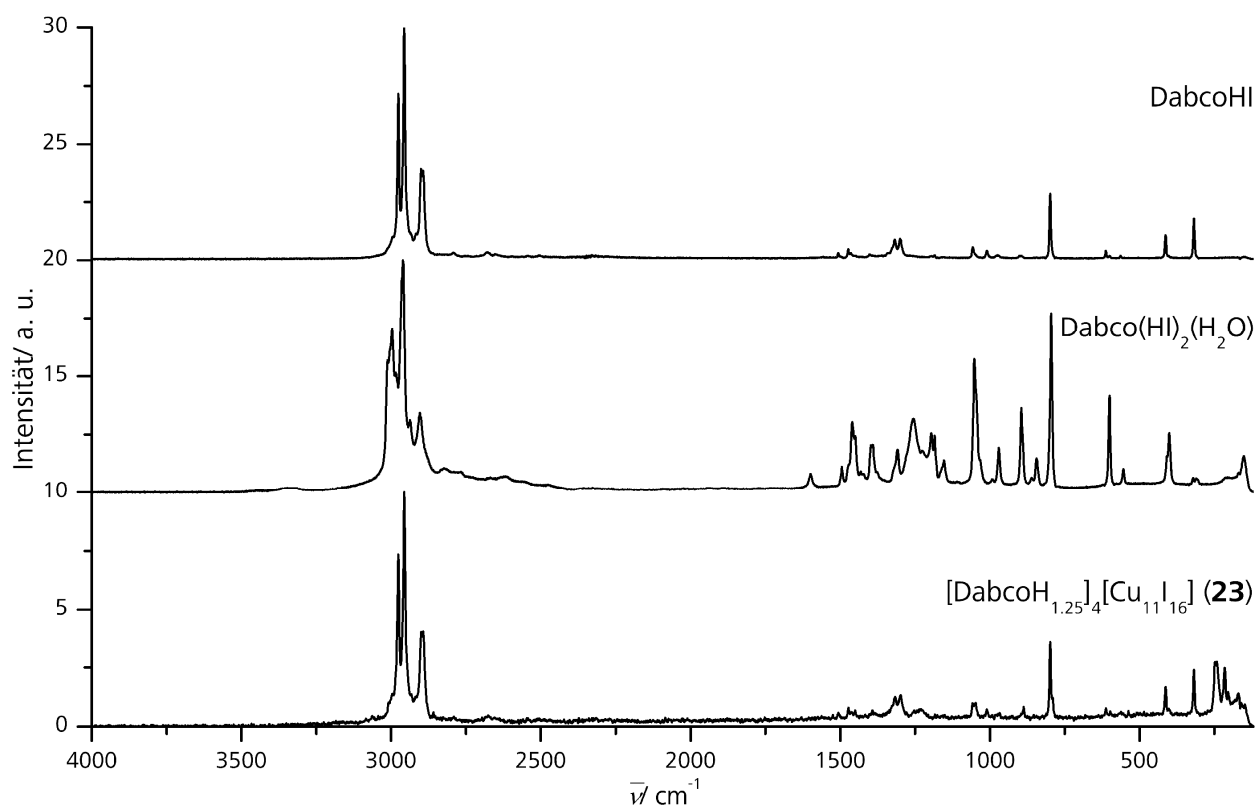


Abb. 3.3.1.7.a. Vergleich der Ramanspektren von **23** mit denen der Edukte.

Die Ähnlichkeiten mit Dabcohydroiodid überwiegen.

Die Kationen werden jeweils von einem trigonalen Prisma aus Iodatomen umgeben. Bei maximaler Protonierung werden die Kationen an den Enden der Kolonne zusätzlich von einer Dreiecksfläche eines Ikosaeders koordiniert. Bei geringer Protonierung koordinieren die Dabcomoleküle an den Enden der Kolonne an das Cu5-Atom.

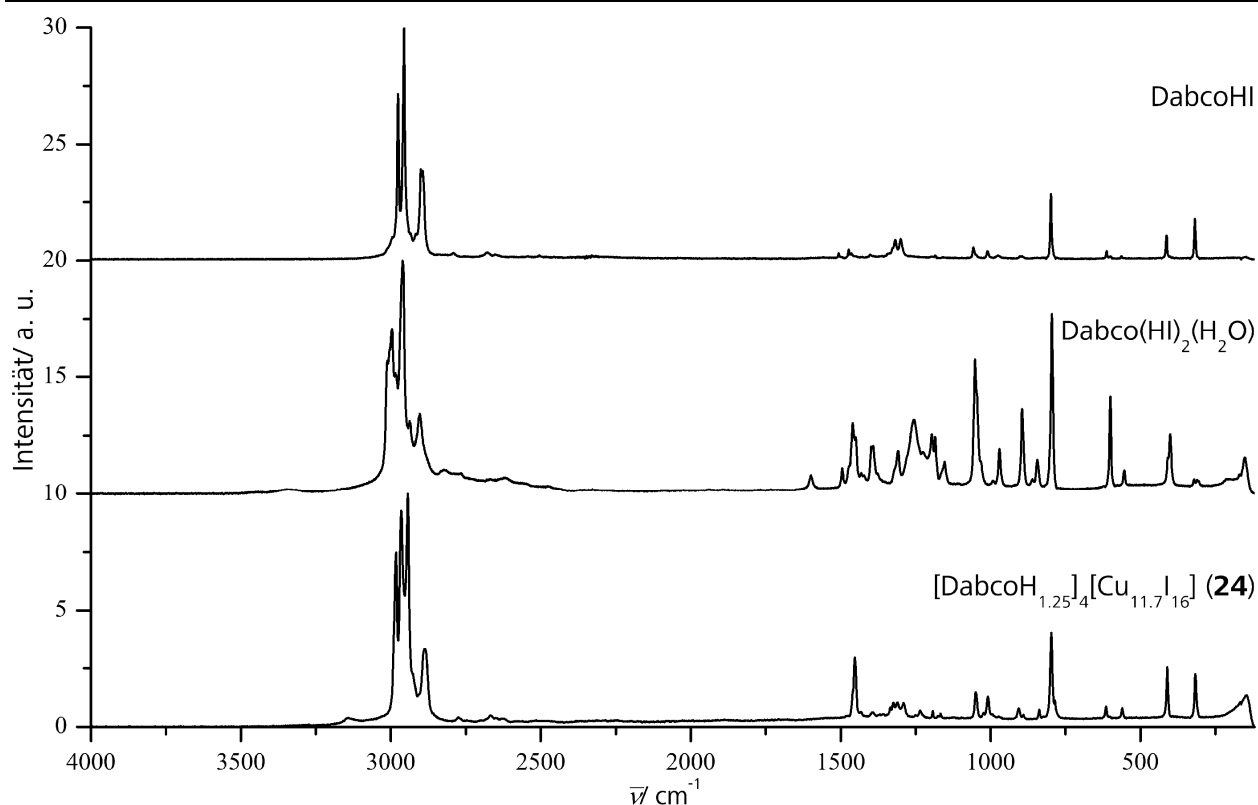


Abb. 3.3.1.7.a. Vergleich der Ramanspektren von **24** mit denen der Edukte.

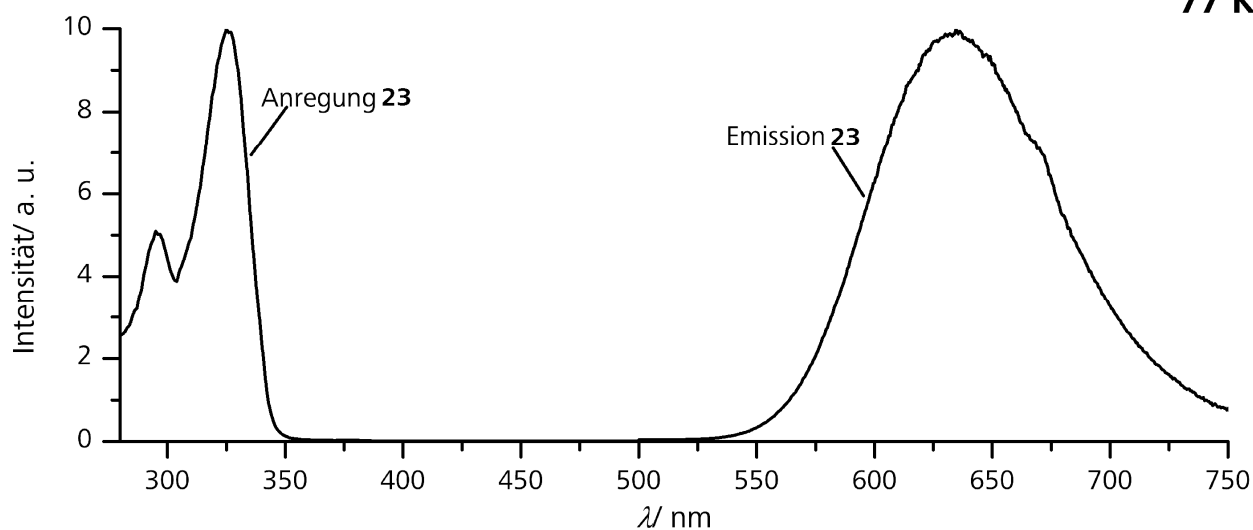
Die Ähnlichkeiten mit Dabcohydroiodid überwiegen.

In beiden Verbindungen bilden die Kationen C-H \cdots I-Cu-Wasserstoffbrückenbindungen zu den Iodoliganden aus. Diese sind, im Vergleich zu denjenigen, welche bei den anderen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Iodocupraten(I) beobachtet wurden, sehr lang. In **23** haben die kürzesten auftretenden Bindungen dieser Art eine Länge von 3.141(1) und 3.148(1) Å und liegen somit nur knapp unter der Summe der van der Waals Radien von Iod und Wasserstoff.^[57] Die kürzesten C-H \cdots I-Cu-Wasserstoffbrückenbindungen in **24** haben eine Länge von 3.024(1) und 3.132(1) Å und sind damit nur unwesentlich kürzer. In **25** liegen Bindungslängen von 3.076(1) und 3.100(1) Å vor. Die genannten Bindungen werden zu den I4-Iodoliganden ausgebildet, die die äquatorialen Positionen am Ikosaeder einnehmen. Die Ammoniumprotonen der Kationen an den Enden der Kolonne bilden in **23**, **24** und **25** lediglich sehr lange, schwache N-H \cdots I-Cu-Wasserstoffbrückenbindungen zu den nächstgelegenen I2-Iodoliganden an den axialen Positionen des Ikosaeders aus. Die Abstände $d(\text{H}\cdots\text{I})$ liegen allen beiden Verbindungen mit über 3.3 Å deutlich über der Summe der van der Waals Radien. Innerhalb der Kolonne werden durch die kurzen Abstände zwischen den Kationen sehr starke N-H \cdots N-Bindungen ausgebildet, deren Längen im Bereich um 1.8 Å sehr gut zu denen Passen, die in Salzen mit von einfach protoniertem Dabco auftreten.^[108, 109]

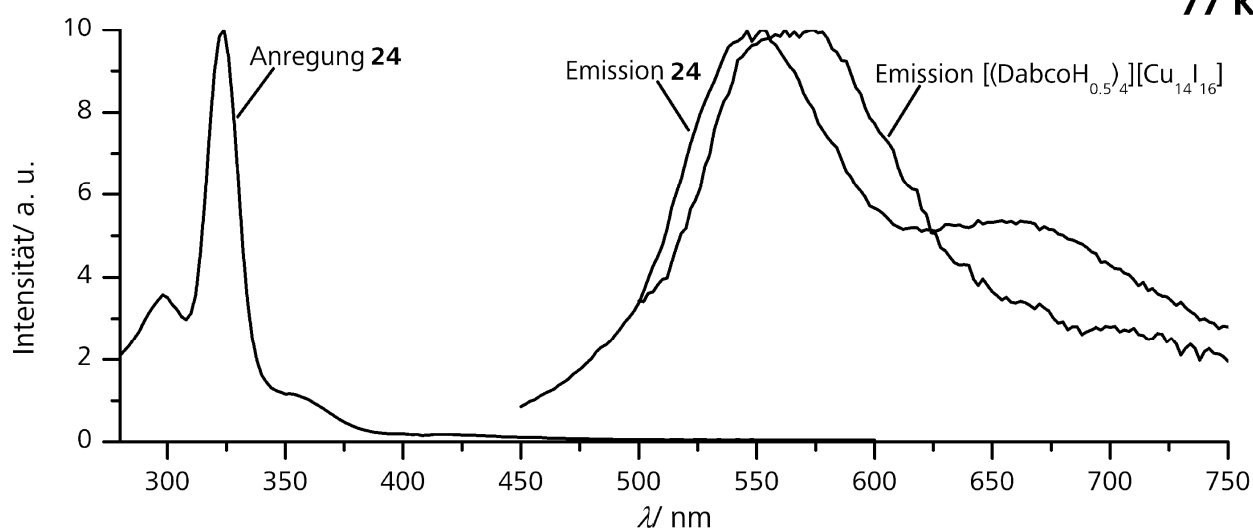
Ähnlich wie die meisten Iodocuprate(I), zeigen auch diese Verbindungen sichtbare Lumineszenz bei Anregung mit UV-Licht. **23** zeigt bei Raumtemperatur keine Lumineszenz und bei 77 K eine rote Bande mit dem Emissionsmaximum bei 630 nm bei einer Anregungswellenlänge von 320 nm. **24** hingegen zeigt auch bei Raumtemperatur eine sehr breite rote Bande mit dem Emissionsmaximum bei 640 nm bei einer Anregungswellenlänge von 360 nm. Bei 77 K zeigt sich bei dieser Verbindung eine orange-rote Emission, die durch zwei Emissionsbanden mit den Emissionsmaxima bei 550 und 660 nm bei einer Anregungswellenlänge von 320 nm zustande kommt, s. **Abb. 3.3.1.7**. Von **25** konnte bisher keine phasenreine Probe hergestellt werden, weshalb noch keine Lumineszenzdaten vorliegen. Bei der minimal protonierten Verbindung wurde ein Emissionsspektrum bei Raumtemperatur publiziert, das ein Maximum bei 561 nm zeigt.^[25] Zur besseren Vergleichbarkeit wurde das Emissionsspektrum bei 77 K gemessen. Die Bande liegt an der gleichen Position wie bei Raumtemperatur und zeigt keinerlei Temperaturabhängigkeit.

Die Unterschiede im Emissionsverhalten dieser Verbindungen, können durch die strukturellen Unterschiede erklärt werden. Bei der **23** kann die beobachtete Emission auf einen Halogen-Metall-Charge-Transfer-Prozess (XMCT), der mit einer *d-s*-Anregung der Cu-Atome gekoppelt ist zurückgeführt werden. Bei **24** wiederum existiert auch ein Cu-Atom, welches von einem N-Atom koordiniert wird. Dadurch liegt am Cu5-Atom ein anderes Ligandenfeld vor, wodurch auch ein anderes Emissionsverhalten hervorgerufen werden kann. Die niederenergetischere Bande von **24** bei 77 K entspricht der einzigen Bande von **23** und wird durch die gleichen Prozesse hervorgerufen, während die höher energetische Bande bei 77 K und die Bande bei Raumtemperatur aus Elektronenübergängen resultieren, die den Liganden involvieren. Die höher energetische Bande bei 77 K entspricht genau der Bande von $[(\text{DabcoH}_{0.5})_4][\text{Cu}_{14}\text{I}_{16}]$, wodurch verdeutlicht wird, dass $[(\text{DabcoH}_{1.075})_4][\text{Cu}_{11.7}\text{I}_{16}]$ die intermediäre Verbindung zwischen maximaler Protonierung und vollständiger Besetzung der Cu5 Position darstellt und Lumineszenzeigenschaften aufweist, die ihre Entsprechungen in den beiden Randphasen finden.

77 K



77 K



300 K

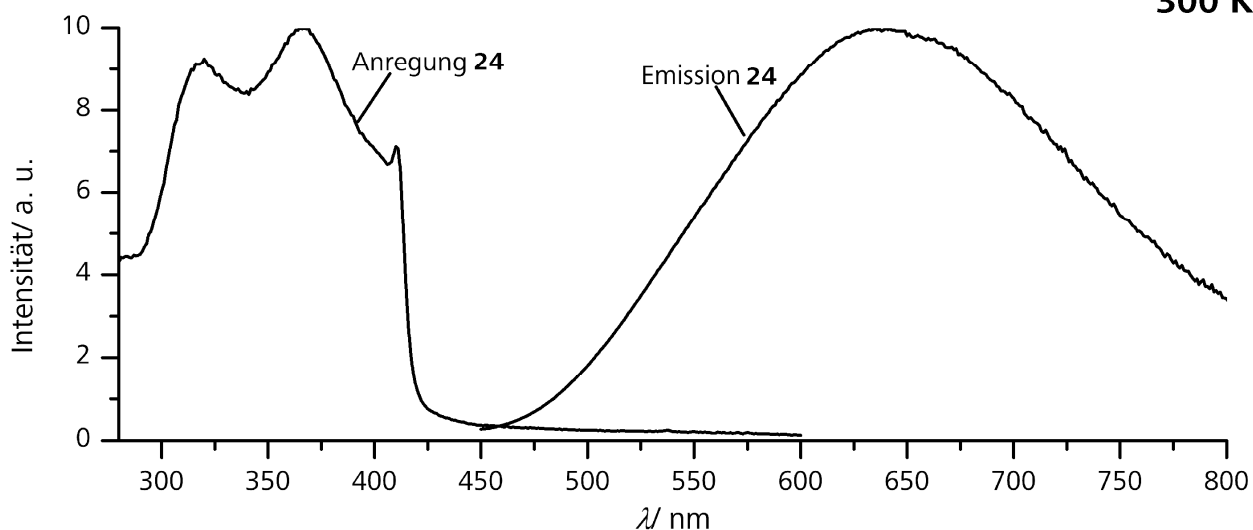


Abb. 3.3.1.7. Anregungs- und Emissionsspektren von **23** und **24** bei 300 K und 77 K und Emissionsspektrum von $[(\text{DabcoH}_{0.5/4})][\text{Cu}_{14}\text{I}_{16}]^{[25]}$ bei 77 K.

3. 3. 2. [TmedaH₂][Cu₆I₈]

Das Iodocuprat(I) [(TmedaH₂)₂][Cu₁₂I₁₆] (**26**) wurde in einer Hydrothermalsynthese aus Kupfer(I)iodid und Tmedadi(hydroiodid)^[247] in wässriger Kaliumiodidlösung bei 180 °C und einer Reaktionszeit von 14 Tagen hergestellt. Man erhielt ein Produkt in Form farbloser, hexagonaler Plättchen in einer Ausbeute von 20%. Bei der Einkristallstrukturanalyse wurde eine rhomboedrische Zelle mit der Raumgruppe $R\bar{3}c$ und den Zellparametern $a = 12.6690(3)$ Å, $c = 58.5845(3)$ Å, $V = 8778.9(6)$ Å³ und $Z = 6$ bestimmt. Weitere Struktur- und Verfeinerungsdaten sind in **Tabelle 3.3.2.1** wieder gegeben.

Tabelle 3.3.2.1. Struktur und Verfeinerungsdaten von **26**

Summenformel	[(N ₂ C ₆ H ₁₈) ₂][Cu ₁₂ I ₁₆]
Formelmass $M/\text{g mol}^{-1}$	3029.32
Raumgruppe	$R\bar{3}c$ (Nr. 167)
$a/\text{Å}$	12.6690(3)
$c/\text{Å}$	58.5845(2)
$V/\text{Å}^3, Z$	8143.3(5), 12
Diffraktometer, T	Agilent Supernova, 123 K
Strahlung, $\lambda/\text{Å}$	Mo-K α , 0.71073
Dichte $\rho_{\text{calc}}/\text{g cm}^{-3}$	3.706
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	13.710
gemessene Reflexe	7944
unabhängige Reflexe [R_{int}]	2131 [0.0412]
Data/restraints/Parameter	2131 / 1 / 78
R -Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0303$, $wR_2 = 0.0685$
R -Werte (Alle Reflexe)	$R_1 = 0.0369$, $wR_2 = 0.0718$
Goof	1.053
$\Delta\rho_{\text{min}}, \Delta\rho_{\text{max}}$	-1.083, 2.177
Wichtungsparameter	$a = 0.0287$, $b = 37.1742$

Die Zellparameter und die Symmetrie deuten bereits eine Ähnlichkeit dieser Verbindung mit der im vorherigen Kapitel beschriebenen Gruppe von Iodocupraten(I) [(DabcoH_{1.25-n})₄][Cu_{11+4n}I₁₆] ($n = 0 \dots 0.75$) an. In der Tat enthält **26** ein dreidimensionales, anionisches Kupfer(I)iodidgerüst, das demjenigen von **23** sehr ähnlich ist. Es treten auch iodidzentrierte I₁₂-Ikosaeder auf, die über Paare von CuI₄-Tetraedern miteinander zum 3D-Gerüst vernetzt sind. Die fehlgeordneten Kupferpositionen innerhalb der Ikosaeder in **26** entsprechen den 14 Positionen der Dabcoverbindungen **23** bis **25**. Auffällig ist jedoch, dass die Cu2 und die Cu3

3. 3. Dreidimensionale Gerüste

Lage in **26** stark unterschiedliche Besetzungsfaktoren aufweisen. Die Cu2 Lage ist zu 21.9% besetzt, während die Cu3 Lage mit 66.3% einen mehr als dreimal so hohen Besetzungsfaktor aufweist. Bei **23**, **24** und **25** sind die entsprechenden Positionen gleich hoch besetzt. Hinzu kommt, dass die Cu2I₄- und Cu3I₄-Tetraeder eine wesentlich deutlichere Abweichung vom idealen Tetraeder zeigen, mit Abständen $d(\text{Cu-I})$ von 2.556(1) bis 2.748(1) Å, während diese bei **23** und **24** bei 2.606(3) bis 2.674(3) Å liegen, s. **Abb. 3.3.2.1**. Die Cu-I-Bindungslängen finden sich in **Tabelle 3.3.2.2**.

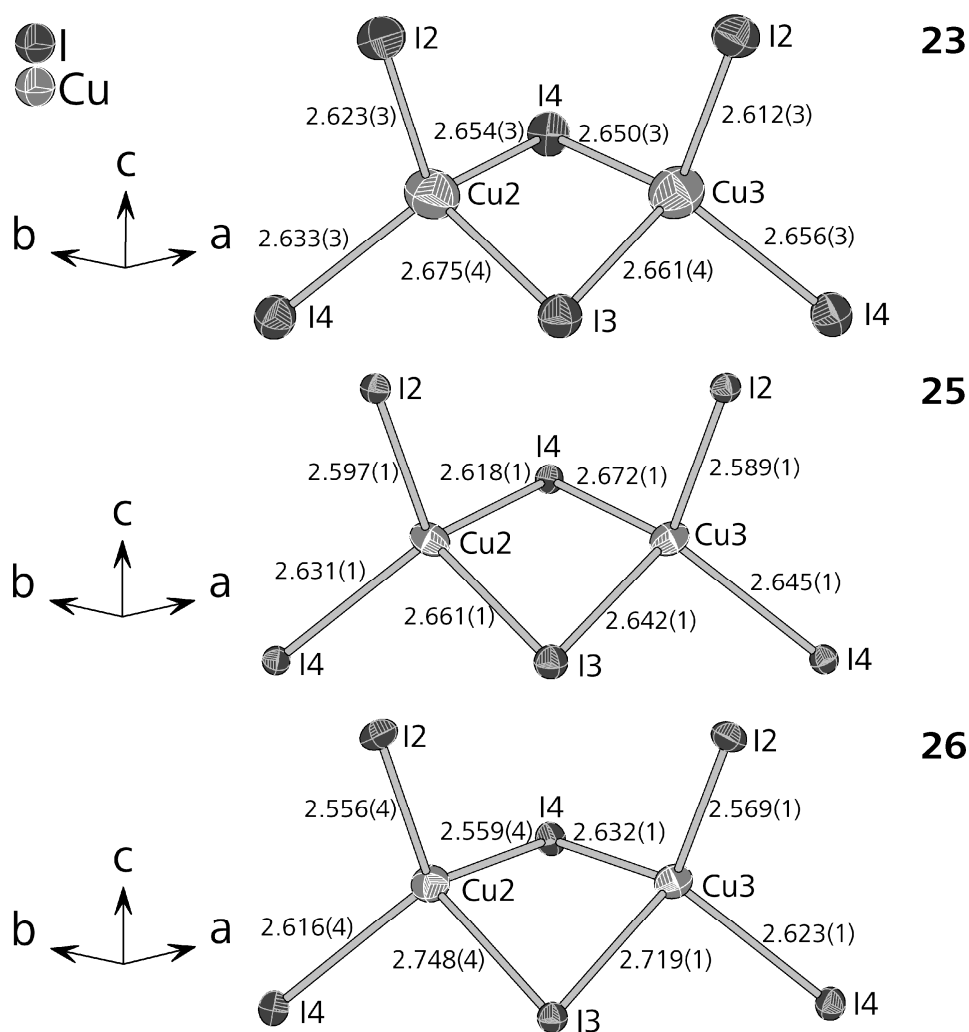


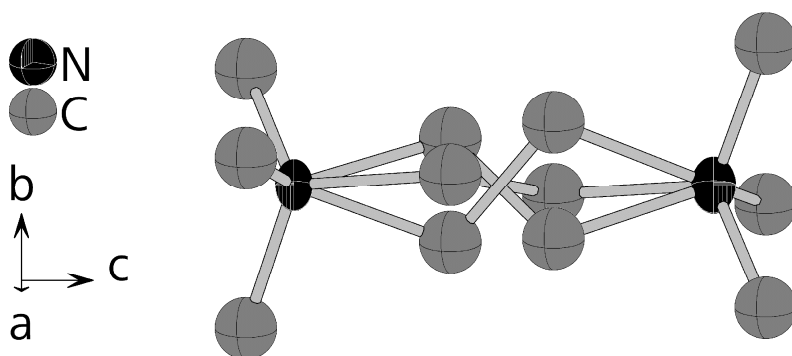
Abb. 3.3.2.1. Cu₂I₄- und Cu₃I₄-Tetraeder in **23**, **25** und **26**.

Der Vergleich mit den entsprechenden Bindungen in **25**, die von 2.589(1) bis 2.672(1) reichen, zeigt, dass es sich nicht um einen Temperatureffekt handelt, da die Datensätze von **25** und **26** bei 123 K gemessen wurden.

Tabelle 3.3.2.2. Cu-I-Bindungslängen und Abstände $d(\text{Cu-Cu})$ bis 3 Å in **26**.

Cu-Atom	I-Atom	$d/\text{Å}$	Cu-Atom	I-Atom	$d/\text{Å}$
Cu1	$\mu_1\text{-I1}$	2.585(1)	Cu3	$\mu_3\text{-I2}$	2.569(1)
	$\mu_3\text{-I2}$	2.691(1)		$\mu_6\text{-I3}$	2.719(1)
	$\mu_3\text{-I2\#2}$	2.610(1)		$\mu_3\text{-I4}$	2.633(1)
	$\mu_3\text{-I4}$	2.745(1)		$\mu_3\text{-I4\#2}$	2.623(1)
Cu2	$\mu_3\text{-I2}$	2.556(4)	Cu-Atom	Cu-Atom	$d/\text{Å}$
	$\mu_6\text{-I3}$	2.748(4)			
	$\mu_3\text{-I4}$	2.559(4)			
	$\mu_3\text{-I4\#2}$	2.616(4)			
Cu4	$\mu_3\text{-I2}$	2.648(1)	Cu1	Cu2	2.713(4)
	$\mu_6\text{-I3}$	2.590(4)		Cu3	2.658(2)
				Cu4	2.736(1)
			Cu3	Cu4	2.986(3)

Die Cu4 Lage weist bei **26** mit 35.6% die höchste Besetzung aller Verbindungen dieses Typs auf. Bei den Dabcoverbindungen wird lediglich eine maximale Besetzung von 25% dieser Lage erreicht. Die Cu5 Lage, die in **24** und **25** auftritt und durch das Stickstoffatom eines Dabcomoleküls koordiniert wird, ist in **26** unbesetzt. Der genaue Kupfergehalt der Verbindung wurde aus Einkristallstrukturdaten ermittelt. Bei freier Verfeinerung der Besetzungsparameter aller Kupferlagen ergibt sich eine Summenformel von $[\text{Cu}_{12.006}\text{I}_{16}]^{3.994-}$ für das anionische Gerüst, die erst in der fünften Stelle von der Summenformel $[(\text{TmedaH}_2)_2][\text{Cu}_{12}\text{I}_{16}]$ abweicht. Wird der Kupfergehalt in der Verfeinerung mittels des SUMP-Befehls auf genau sechs Kupferatome festgelegt, so verschlechtert sich der wR_2 um lediglich 0.0001. Die beiden TmedaH_2^{2+} -Kationen, die bei **26** den Platz der vier Dabkokationen in **23**, **24** und **25** einnehmen, sind stark fehlgeordnet, s. **Abb. 3.3.2.2**.

**Abb. 3.3.2.2.** Fehlgeordnetes Kation in **26**; H-Atome sind nicht gezeigt.

Dies ist wenig überraschend, da weder Tmeda noch seine protonierten Formen dreizählige Symmetrie aufweisen. Die Stickstoffatome des Kations liegen genau auf der dreizähligen Achse, weisen somit keine Fehlordnung auf und können auch anisotrop verfeinert werden.

3. 3. Dreidimensionale Gerüste

Die Kohlenstoffatome der Ethylengruppe sind auf jeweils drei Positionen mit einem Besetzungsfaktor von $1/3$ fehlgeordnet. Die Kohlenstoffatome von jeweils zwei Methylgruppen sind ebenfalls auf drei Positionen mit Besetzungsfaktoren von $2/3$ fehlgeordnet. Alle unterbesetzten Kohlenstoffatome wurden lediglich isotrop verfeinert, da die Einführung anisotroper Auslenkungsparameter nicht zu sinnvollen Ergebnissen führte. Die Protonen des Kations lassen sich aufgrund der Fehlordnung nicht aus der Differenzelektronendichtekarte lokalisieren und wurden daher mittels des HFIX-Befehls in berechnete Positionen gesetzt und an die C- bzw. N-Atome gebunden. Aufgrund der Lage der Methylgruppenpositionen und der Ethylengruppenposition kann davon ausgegangen werden, dass die Ammoniumprotonen N-H...I-Cu-Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Diese Protonen können auch wegen der zweifachen Protonierung des Kations in **26** keine N-H...N-Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Selbst bei geringeren Protonierungsgraden wäre die Ausbildung derartiger Wasserstoffbrückenbindungen durch die Orientierung der Tmedamoleküle sehr schwierig, s. **Abb. 3.3.2.3**.

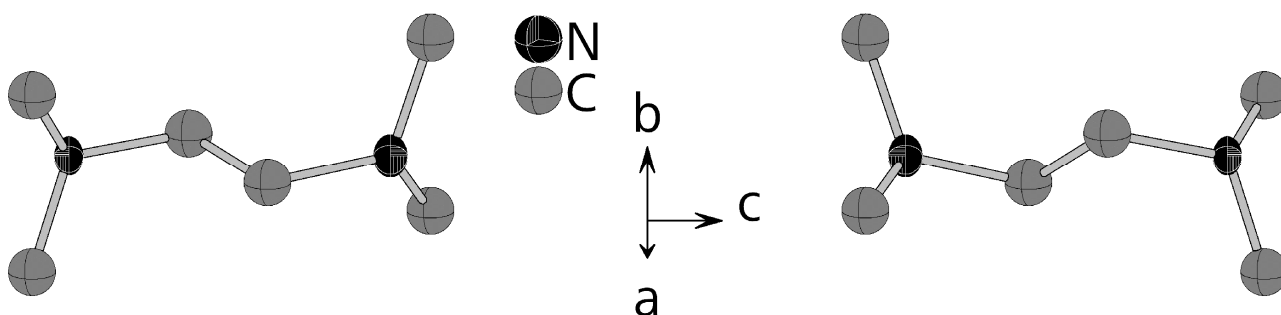


Abb. 3.3.2.3. Eine mögliche Orientierung zweier benachbarter Kationen in **26**. H-Atome sind nicht gezeigt.

Die Ausbildung dieser Struktur mit einem anderen Kation als Dabco ist sehr überraschend, da die hohe Symmetrie der Dabcomoleküle zumindest zum Teil als Voraussetzung für die Bildung der anorganischen Framework-Struktur angesehen wurde. Es scheint nun allerdings so, dass die Bildung des Frameworks die Einbettung verschiedener Kationen ermöglicht, so wie auch bei Zeolithen der Einbau verschiedener hydratisierter Kationen möglich ist und diese sogar durch die Poren gegeneinander ausgetauscht werden können. Die Abstände $d(I-I)$, die an den Poren des Gerüsts auftreten betragen bei **26** 4.7 - 5.8 Å und sind bei **23** (**24**) mit 5.0 - 6.2 Å (5.1 - 6.3 Å) etwas länger, s. **Abb. 3.3.2.4**.

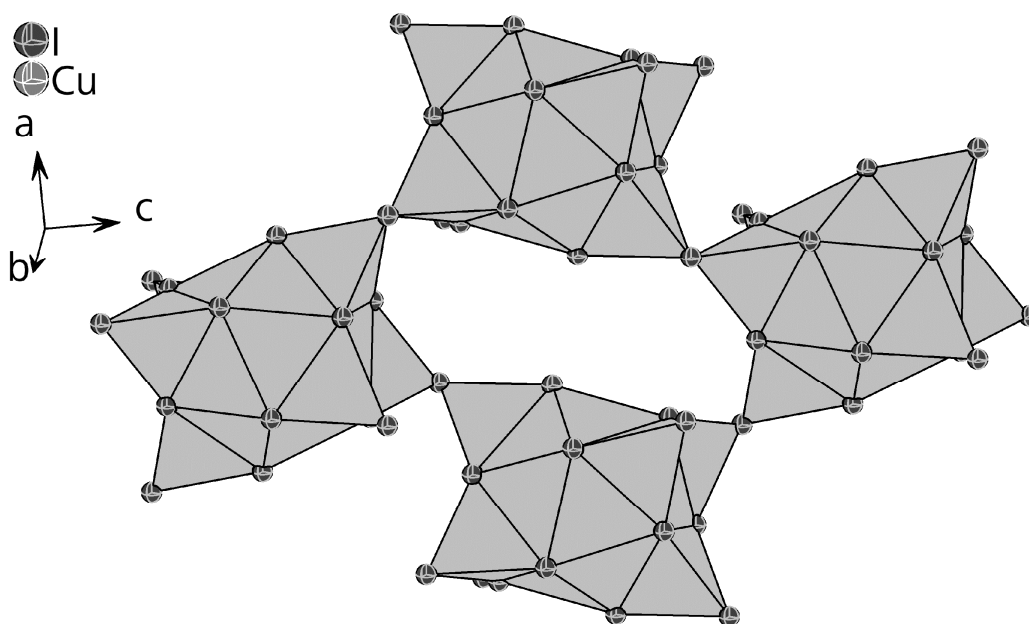


Abb. 3.3.2.4. Pore im anorganischen Framework von **26**.

Unter Berücksichtigung des van der Waals Radius von knapp 2 Å für die Iodoliganden resultiert eine effektive freie Porengröße von 0.7 bis 1.8 Å für **26**. Der bei **24** erreichte maximale Wert liegt bei 2.3 Å. Die minimalen Durchmesser der Dabco- und Tmedamoleküle sind bereits deutlich größer selbst wenn die van der Waals Radien der Wasserstoffatome nicht berücksichtigt werden. Der Austausch der in der Struktur vorhandenen Kationen gegen andere ist bei den hier beschriebenen anionischen Kupfer(I)iodidgerüsten folglich kaum möglich.

Die Einstellung eines variablen Kupfergehalts ist bei **26**, bei einer Synthese in wässriger KI-Lösung, aufgrund der hohen Protonenmobilität im wässrigen Milieu schwierig. Die vorangegangenen Kapitel zeigen, dass diese bei der Synthese von Halogenocupraten(I) mit Tmeda in seinen protonierten Formen in wässrigen Lösungen einige Probleme bereitet. So können mehrere weiter oben beschriebene Verbindungen, wie $[\text{TmedaH}_2][\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ (**14**) oder $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{Tmeda}_2]$ (**7**) auch mit einfach protoniertem Tmeda synthetisiert werden, ohne dass Nebenprodukte beobachtet werden können. Dies zeigt bereits, dass die Synthese von **26** mit einfach protoniertem Tmeda unter den beschriebenen Synthesebedingungen kaum möglich ist, da diese zur quantitativen Bildung von $[\text{Cu}_4\text{I}_4\text{Tmeda}_2]$ führt. Der Versuch **26** in Acetonitril unter Verwendung von tert-Butanol auf die gleiche Art zu synthetisieren wie **23-25** resultierte in einer phasenreinen Probe von **20**. Daher ist es sehr unwahrscheinlich, dass bei **26** eine Phasenbreite des Kupfergehalts herbeizuführen ist.

Da bisher keine phasenreine Probe von **26** synthetisiert werden konnte, können bisher keine Aussagen über die Lumineszenzeigenschaften der Verbindung getroffen werden.

4. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 28 Verbindungen synthetisiert und charakterisiert. Im Folgenden sind die Zellkonstanten aller Verbindungen aufgeteilt in die vier Gruppen: Edukte, Chlorocuprate(I), Bromocuprate(I) und Iodocuprate(I), sowie Ausschnitte aus den Strukturen der Verbindungen (**Abb. 4.1.** bis **4.7.**) aufgeführt. Eine Zusammenfassung der weiteren Ergebnisse findet sich in den nachfolgenden Unterkapiteln **4.1** bis **4.5**.

Tabelle 4.a) Edukte

Verbindung	Raumgruppe	<i>a</i> / Å	<i>b</i> / Å	<i>c</i> / Å	<i>V</i> / Å ³
A1	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)	7.860(1)	11.216(2)	16.257(2)	1433.1(1)
A2	<i>Cmc</i> 2 ₁ (Nr. 36)	7.781(2)	13.010(3)	11.610(2)	1175.3(4)
A2T	<i>Pca</i> 2 ₁ (Nr. 29)	12.8835(2)	7.6819(1)	11.4395(2)	1132.16(3)

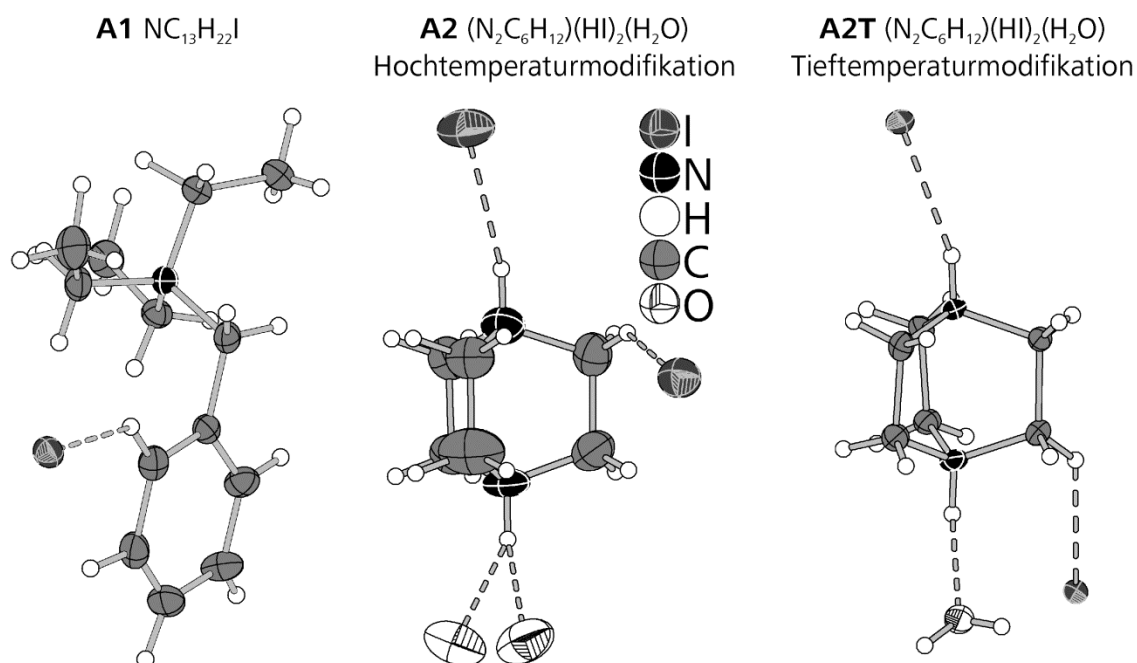


Abb. 4.1. Strukturen zu **Tabelle 4.a).**

Tabelle 4.b) Chlorocuprate(I)

Verbindung	Raumgruppe	<i>a</i> / Å	<i>b</i> / Å	<i>c</i> / Å	β / °	<i>V</i> / Å ³
1	<i>Pnma</i> (Nr. 62)	14.132(5)	7.831(3)	9.354(4)		1035.2(7)
12	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)	6.4291(1)	13.9575(2)	12.0473(2)	115.372(1)	1138.94(3)
13	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> (Nr. 14)	7.520(4)	14.328(7)	12.683(6)	93.89(3)	1363(2)

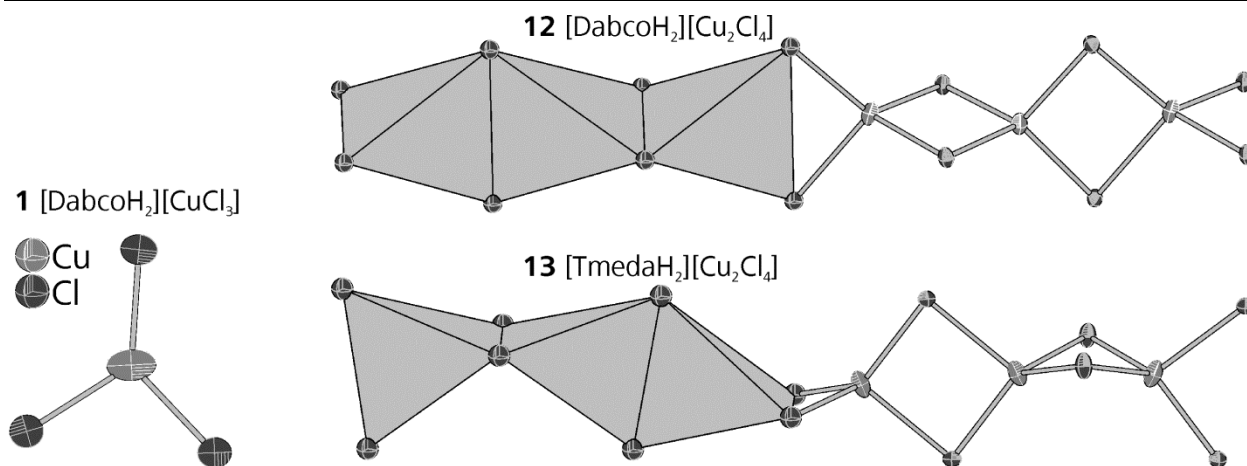
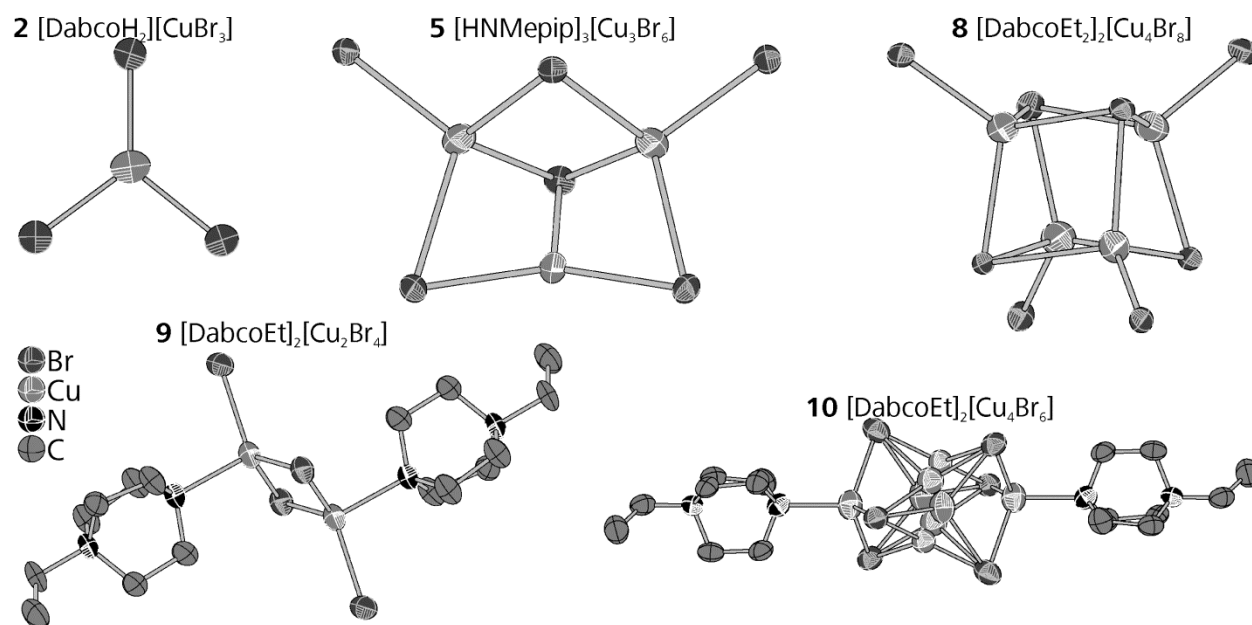


Abb. 4.2. Anionen der Chlorocuprate(I) aus Tabelle 4.b).

Tabelle 4.c) Bromocuprate(I)

Verbindung	Raumgruppe	<i>a</i> / Å	<i>b</i> / Å	<i>c</i> / Å	β / °	<i>V</i> / Å ³
2	<i>Pnma</i> (Nr. 62)	14.6646(3)	8.0143(2)	9.2129(2)		1082.76(4)
5	<i>P2₁/c</i> (Nr. 14)	14.5424(3)	10.5055(2)	20.6014(4)	104.134(2)	3052.1(1)
8	<i>P2₁/n</i> (Nr. 14)	14.7621(1)	14.4505(1)	16.0319(2)	96.242(1)	3399.65(5)
9	<i>P2₁/c</i> (Nr. 14)	8.5167(3)	12.9128(5)	10.9588(4)	104.600(4)	1166.27(7)
10	<i>R$\bar{3}$</i> (Nr. 148)	20.643(3)	20.643(3)	23.145(5)		8541(2)
14	<i>P2₁/c</i> (Nr. 14)	7.8204(5)	14.6422(8)	12.9819(6)	93.835(3)	1483.2(2)
15	<i>P2₁/n</i> (Nr. 14)	9.169(4)	10.916(6)	15.349(6)	93.93(2)	1532(1)
17	<i>P2₁2₁2₁</i> (Nr. 19)	14.469(1)	8.4232(6)	9.6559(7)		1176.8(2)

Abb. 4.3. Anionen bzw. Komplexe der Insel-Bromocuprate(I) **2**, **5** und **8-10**.

Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.

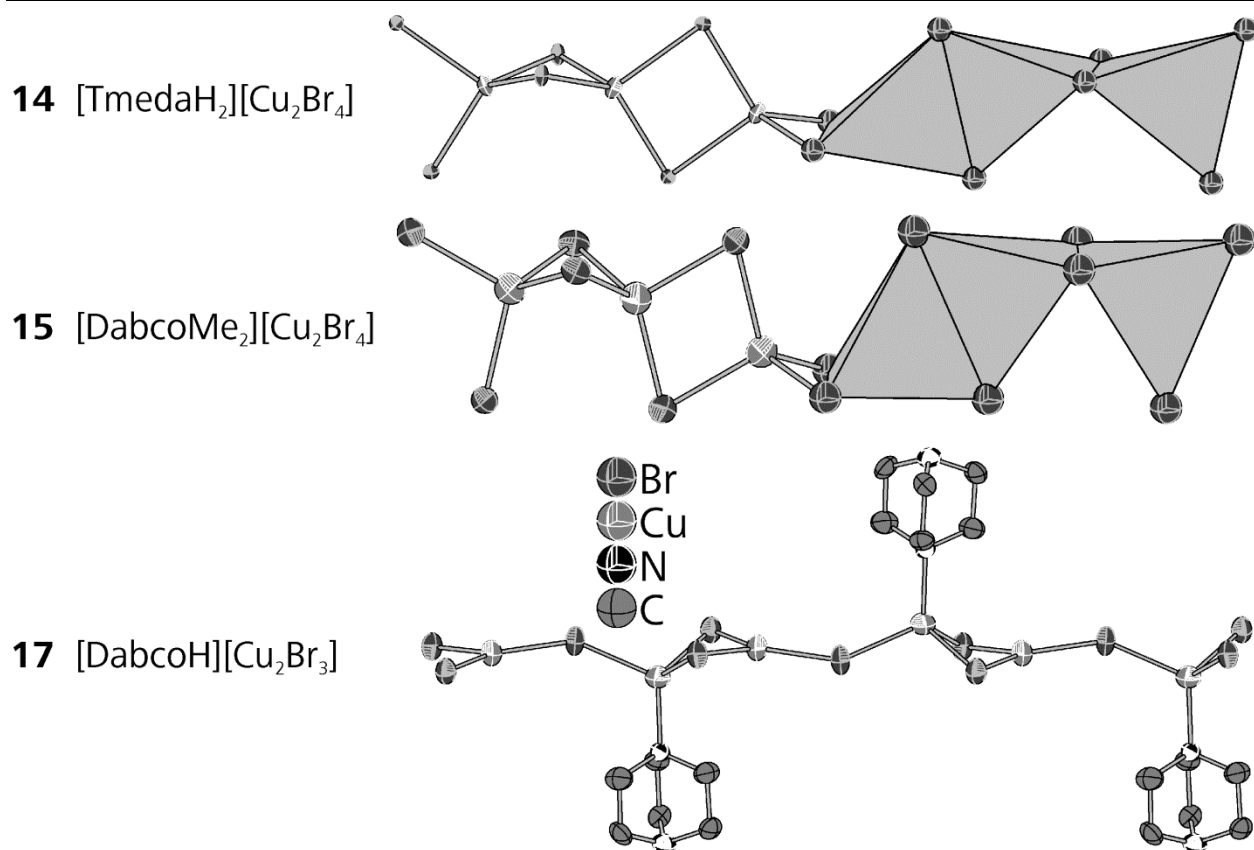


Abb. 4.4. Strukturen der *catena*-Bromocuprate(I) **14**, **15** und **17**. Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.

Tabelle 4d) Iodocuprate(I)

Verbindung	Raumgruppe	<i>a</i> / Å	<i>b</i> / Å	<i>c</i> / Å	β / °	<i>V</i> / Å ³
3	<i>Pnma</i> (Nr. 62)	15.695(2)	8.315(1)	9.668(1)		1258.8(3)
4	<i>P2₁/m</i> (Nr. 11)	11.1163(1)	14.1466(1)	19.6552(2)	93.031(1)	3086.58(5)
6	<i>P2₁/c</i> (Nr. 14)	12.2311(2)	12.0583(1)	15.0987(2)	108.828(1)	2107.70(4)
7	<i>P4₂/n</i> (Nr. 86)	11.543(1)	11.543(1)	9.236(2)		1230.3(3)
11	<i>R</i> $\bar{3}$ (Nr. 148)	21.325(3)	21.325(3)	24.140(6)		9507(4)
16	<i>P2₁</i> (Nr. 4)	15.8121(2)	9.4130(1)	22.9117(3)	90.011(1)	3410.16(7)
18	<i>Pnma</i> (Nr. 62)	18.7328(2)	8.3837(1)	10.9901(1)		1726.00(3)
19	<i>P2₁/m</i> (Nr. 11)	8.8343(2)	14.0952(2)	11.5726(3)	111.617(2)	1339.68(5)
20	<i>Pbca</i> (Nr 61)	15.727(3)	8.348(1)	16.516(2)		2168.3(8)
21	<i>P2₁/n</i> (Nr. 14)	8.454(2)	13.539(3)	17.032(3)	99.48(3)	1922.8(7)
22	<i>P2₁/c</i> (Nr. 14)	10.5287(2)	19.3940(4)	19.9079(3)	90.598(1)	4064.8(1)
23	<i>R</i> $\bar{3}$ <i>c</i> (Nr. 167)	12.935(2)	12.935(2)	62.136(6)		9003(3)
24	<i>R</i> $\bar{3}$ <i>c</i> (Nr. 167)	12.977(2)	12.977(2)	62.163(6)		9066(3)
25	<i>R</i> $\bar{3}$ <i>c</i> (Nr. 167)	12.8799(2)	12.8799(2)	61.842(1)		8888.6(3)
26	<i>R</i> $\bar{3}$ <i>c</i> (Nr. 167)	12.6690(3)	12.6690(3)	58.5845(2)		8143.3(5)

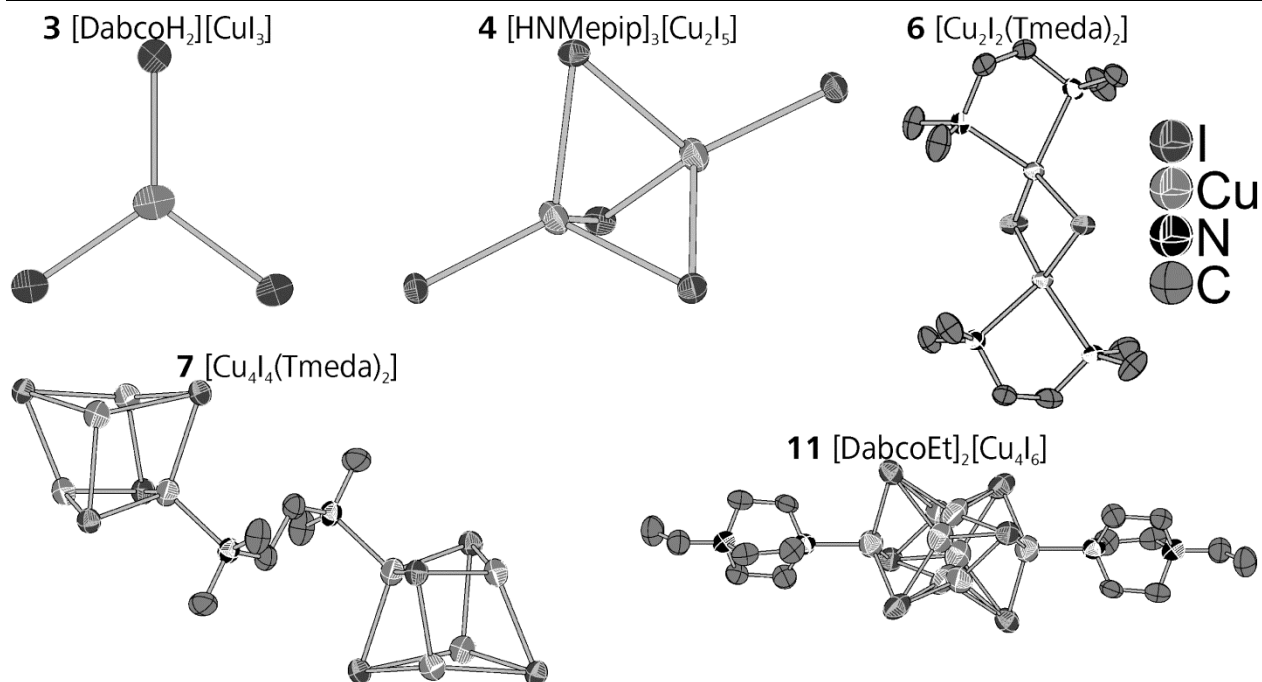


Abb. 4.5. Strukturen der Insel-Iodocuprate(I) neutralen CuI-Komplexe. Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.

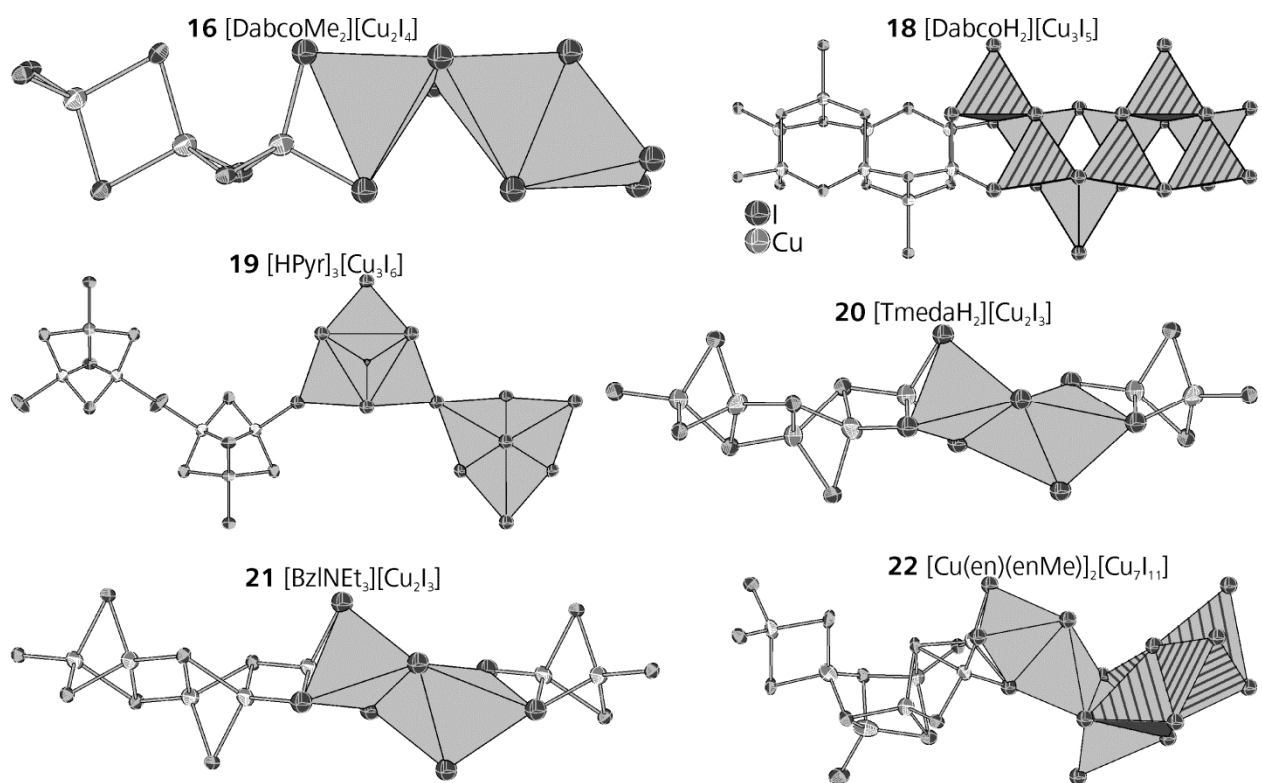


Abb. 4.6. Strukturen der *catena*-Iodocuprate(I) 16 und 18-22.

23 [DabcoH_{1.25}]₄[Cu₁₁I₁₆]

26 [TmedaH₂]₂[Cu₁₂I₁₆]

24 [DabcoH_{1.075}]₄[Cu_{11.7}I₁₆]

25 [DabcoH_{1.028}]₄[Cu_{11.89}I₁₆]

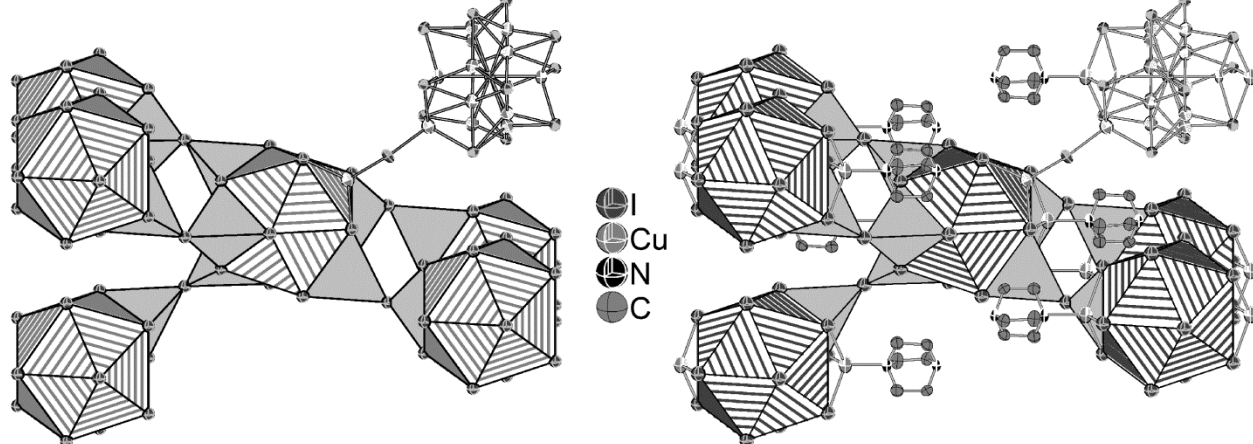


Abb. 4.7. Strukturausschnitte der Gerüst-Iodocuprate(I) **23-26**. Wasserstoffatome sind nicht gezeigt.

4. 1. Abhängigkeit der Struktur des Anions von der Ladungsdichte des Kations

Wie bereits im einführenden Teil dieser Arbeit erwähnt wurde, nimmt die Ladungsdichte und damit auch die Größe des Kations entscheidenden Einfluss auf die Struktur des komplexen Anions. In gleicher Weise wird auch die Koordinationszahl der Kupferatome von der Ladungsdichte beeinflusst, wobei große Kationen mit geringer Ladungsdichte kleine isolierte Cluster oder sogar monomere Anionen mit Kupferatomen in linearer oder trigonaler Koordination bevorzugen, während hochgeladene, kleine Kationen meist zur Bildung von Polyanionen mit tetraedrischer Koordination der Kupferatome führen.^[1,10]

Bei den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Verbindungen lässt sich dieser Trend auch beobachten. Bei der Auftragung der Verbindungen in **Tabelle 4.1.1** nimmt die Ladungsdichte von BzI^+NEt_3 bis DabcoH_2^{2+} zu.

Tabelle 4.1.1. Ladungsdichte des Kations und Struktur des Anions.

Verbindung	Kation	KoZ(Cu)	N(Cu)	Vernetzungsgrad
21	BzI^+NEt_3	4	∞	1-D
9	DabcoEt^+	4	2	0-D
10, 11	DabcoEt^+	3, 4	4	0-D
23	DabcoH^+	4	∞	3-D
17	DabcoH^+	3, 4	∞	1-D
4	MePipH^+	4	2	0-D
5	MePipH^+	3, 4	3	0-D
8	DabcoEt_2^{2+}	4	4	0-D
22	$[\text{Cu}(\text{en})(\text{enCH}_3)]^{2+}$	4	∞	1-D
19	PyrH^+	4	∞	1-D
15	DabcoMe_2^{2+}	4	∞	1-D
16	DabcoMe_2^{2+}	4	∞	1-D
13	TmedaH_2^{2+}	4	∞	1-D
14	TmedaH_2^{2+}	4	∞	1-D
20	TmedaH_2^{2+}	4	∞	1-D
26	TmedaH_2^{2+}	4	∞	3-D
18	DabcoH_2^{2+}	4	∞	1-D
12	DabcoH_2^{2+}	4	∞	1-D
1	DabcoH_2^{2+}	3	1	0-D
2	DabcoH_2^{2+}	3	1	0-D
3	DabcoH_2^{2+}	3	1	0-D

4. 1. Abhängigkeit der Struktur des Anions von der Ladungsdichte des Kations

In der Auflistung der charakterisierten Verbindungen nach steigender Ladungsdichte des Kations fällt deutlich auf, dass sowohl die Koordinationszahl der Kupferatome als auch der Vernetzungsgrad des Anions mit steigender Ladungsdichte des Kations tendenziell zunehmen. Die Tabelle zeigt, dass die verwendeten Kationen verhältnismäßig hohe Ladungsdichten aufweisen und daher zur Bildung von Polyanionen führten. Ebenso weist die Mehrheit der Verbindung tetraedrische Koordination der Kupferatome auf, wie es für hochgeladene Kationen zu erwarten ist. Überraschend ist jedoch, dass die Verbindungen **1**, **2** und **3** lediglich monomere Anionen enthalten, in denen trigonal koordiniertes Kupfer vorliegt, obwohl sie mit den höchstgeladenen, im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Kationen synthetisiert wurden. Hierbei zeigt sich ein Trend, der bei der Verwendung protonierter Amine als Kationen auftritt, da diese im Stande sind kleine, hochgeladene Anionen durch die Ausbildung von N-H...X-Cu-Wasserstoffbrückenbindungen (X = Cl, Br, I) zu stabilisieren. So werden auch die $[\text{CuX}_4]^{3-}$ Monomere (X = Cl, Br, I), welche die höchstgeladenen bisher bekannten Halogenocuprat(I) Anionen darstellen, durch Wasserstoffbrücken protonierter Alkylammoniumkationen stabilisiert.^[8,16,18] Somit gilt der von Hasselgren-Arnby, Dance und Jagner^[1] bzw. von Jagner und Helgesson^[10] beschriebene Zusammenhang zwischen Ladungsdichte des Kations und Größe des Anions und Koordinationszahl der Kupferatome streng genommen nur für vollständig alkylierte Ammonium-, Phosphonium- und Arsoniumkationen und nicht für Kationen mit Ammoniumprotonen.

Der zunehmende Vernetzungsgrad führt auch zum Auftreten höherer Koordinationszahlen der Halogenoliganden. So treten beispielsweise in den 3D-Gerüststrukturen **23-26** fünffach und sechsfach verbrückende Iodoliganden auf. Die Anzahl der Atome, die ein einzelner Halogenoligand verbrückt hat, wie bereits in **Kapitel 1.1.1** angesprochen, einen starken Einfluss auf die Cu-X-Bindungslängen (X = Cl, Br, I). Bei den im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten Chlorocupraten(I) traten nur terminale und zweifach verbrückende Liganden auf, während bei den Bromocupraten(I) auch noch dreifache Verbrückung beobachtet wurde. Hierbei tritt pro zusätzlich verbrücktem Kupferatom eine Verlängerung der Abstände $d(\text{Cu-X})$ (X = Cl, Br) um ca. 0.1 Å auf, s. **Abb. 4.1.1**. Bei den Iodocupraten(I) wurden Koordinationszahlen an den Iodoliganden von eins bis sechs beobachtet. Beim Übergang vom terminalen zum verbrückenden Modus tritt eine Verlängerung auf genau wie beim Übergang vom dreifach zum vierfach und vom fünffach zum sechsfach verbrückenden

Modus. Bei den dazwischen liegenden Schritten liegt jedoch eine Verkürzung der Cu-I-Bindungslängen vor, s. **Abb. 4.1.1**.

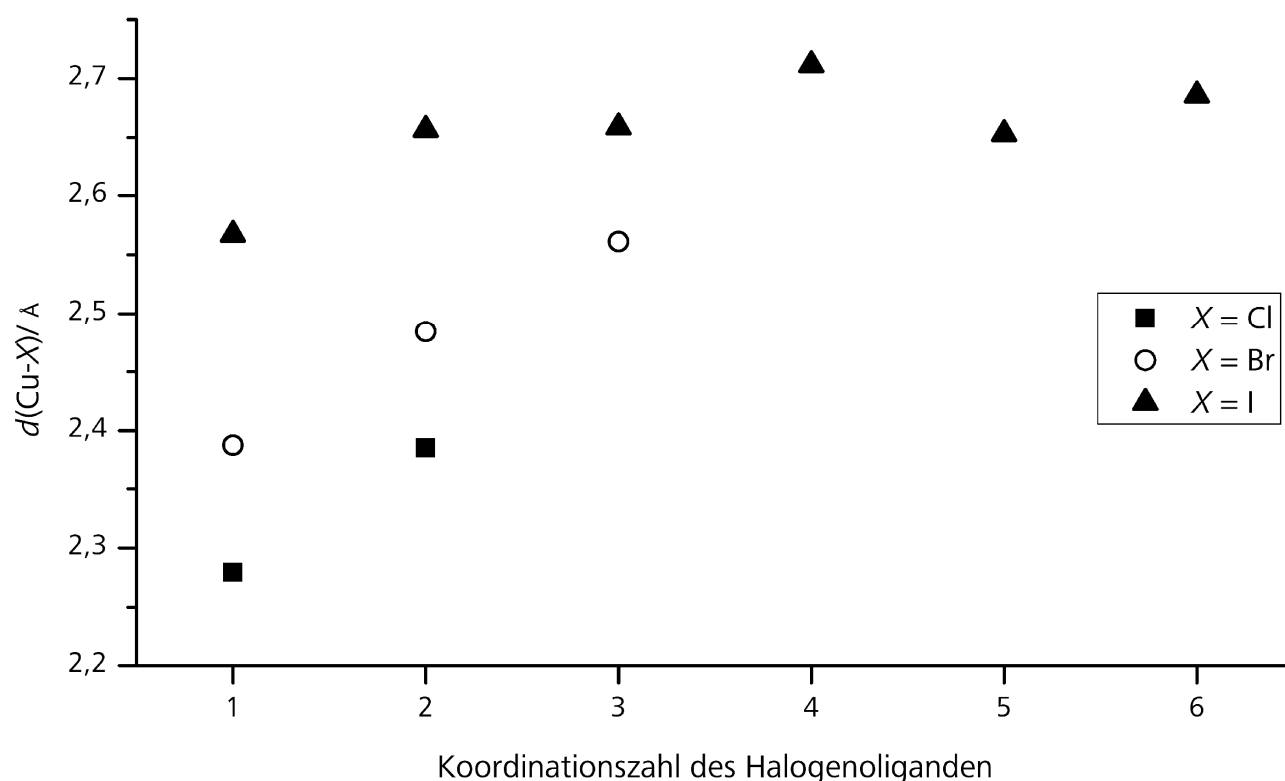


Abb. 4.1.1. Zusammenhang zwischen Koordinationszahl des Liganden und Abstand $d(\text{Cu-X})$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Die Daten sind Mittelwerte, die aus allen auftretenden Bindungslängen aller charakterisieren Verbindungen gebildet wurden. Die Auftragung zeigt, dass beim Übergang von terminalen zu verbrückenden Halogenoliganden unabhängig von der Art des Halogenoliganden ein konstanter Anstieg der Bindungslänge zu verzeichnen ist. Die verhältnismäßig kurzen Abstände $d(\text{Cu-I})$ für die μ_5 - und μ_6 -Iodoliganden, die bei Verbindungen mit Iodid-zentrierten I_{12} -Ikosaedern auftreten, wurden bereits in **Kapitel 1.1.1** angesprochen. Der Anstieg der Bindungslängen lässt sich aber auch innerhalb dieser Verbindungen beim Übergang von der fünffach zur sechsfach Verbrückung beobachten.

4. 2. Abhängigkeit der Struktur des Anions von Lösungsmitteln und Additiven

Wie eingangs erwähnt werden Synthesen von Halogenocupraten(I) in verschiedensten Reaktionsmedien durchgeführt. Hierbei wurde bereits mehrfach beobachtet, dass durch die Wahl des Lösungsmittels einzelne Halogenocuprate(I) die sich aus den gleichen Edukten bilden, gezielt herstellen lassen. So konnte die von H. Hartl und F. Mahdjour-Hassan-Abadi beschriebene Tetraederhelix^[287], die sich mit dem Tetraphenylphosphoniumkation bildet, durch E. Jalilian et al. unter Verwendung von Hydroxylaceton oder Zyklopropylmethylketon als Lösungsmittel phasenrein hergestellt werden.^[56]

Auch im Rahmen dieser Arbeit wurde ein starker Einfluss der Wahl des Lösungsmittels beobachtet. Bei $[\text{DabcoH}_2][\text{CuX}_3]$ ($X = \text{Cl}$ (**1**), Br (**2**), I (**3**)) konnte beobachtet werden, dass die Reaktion zum Produkt bei **2** und **3** in Acetonitril am schnellsten erfolgte, während bei **1** die Reaktion in Aceton am schnellsten verlief. Hierbei handelt es sich zwar nur um einen kleinen Einfluss, aber es ist dennoch überraschend, dass bei drei isotypen Verbindungen zwei unterschiedliche Lösungsmittel abhängig von der Verbindung am besten für die Synthese geeignet sind.

Deutlicher zeigt sich der unterschiedliche Lösungsmiteleinfluss bei der Unterscheidung zwischen Synthese in organischen Lösungsmitteln oder bei der Synthese im wässrigen Milieu. Der Genauigkeit halber muss gesagt werden, dass es sich bei den wässrigen Synthesen nicht um Synthesen in reinem Wasser handelt, sondern dass immer Kaliumhalogenide zugegeben wurden. Dennoch ist es fraglich ob, Letztere als Additive aufzufassen sind, da bereits durch das Alkylammoniumhalogenid, welches das Kation für das Produkt liefert, Halogenidionen in Lösung vorliegen. Die Alkalihalogenide erhöhen lediglich die Halogenidionenkonzentration, um dadurch die Löslichkeit der Kupfer(I)-halogenide zu verbessern, was auch durch einen Überschuss an Alkylammoniumhalogenid bewerkstelligt werden kann, wie im Rahmen dieser Arbeit mehrfach unter Beweis gestellt wurde.

Bei diesen wässrigen Synthesen war es möglich das *catena*-Chlorocuprat(I) $[\text{DabcoH}_2][\text{Cu}_2\text{Cl}_4]$ (**12**), welches aus trans-kantenverknüpften CuCl_4 -Tetraedern besteht, mit DabcoH_2^{2+} zu synthetisieren, während bei der Synthese in Aceton das $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ -Monomer **1** erhalten wurde. Das Produkt der wässrigen Synthese entspricht eher den Erwartungen an die Struktur des Anions, die man bei Verwendung eines hochgeladenden Kations hat, da die Kupferatome eine Koordinationszahl von vier aufweisen und die Tetraeder zu einem Polymer kondensiert sind. Ein Grund für die Bildung unterschiedlicher Produkte könnte hierbei möglicherweise in

der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Kationen und Wassermolekülen liegen. Bei der Synthese in Aceton stellt das Lösungsmittel einen wesentlich schlechteren Akzeptor für derartige Bindungen dar als bei der Synthese in wässriger KCl-Lösung, wodurch unter Umständen das Komplexanion im organischen Lösungsmittel als Akzeptor agiert. Es wird durch die Kationen in seiner unmittelbaren Umgebung dadurch vermutlich so stark sterisch abgeschirmt, dass eine tetraedrische Koordination des Kupferatoms durch Halogenoliganden nicht mehr möglich ist. Bei der Synthese in wässriger KCl-Lösung stellen die Wassermoleküle hervorragende Akzeptoren für Wasserstoffbrückenbindungen dar, wodurch die Ammoniumprotonen der Kationen bevorzugt die Wassermoleküle als Akzeptoren verwenden und sich das Komplexanion ohne strukturdirektierende Einflüsse des Kations bilden kann. Bekanntermaßen sind in wässrigen Lösungen die CuX_2^- -Komplexe ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) die dominierende Spezies, was genau der Zusammensetzung des Produktkomplexes $_{\infty}[\text{CuCl}_2]^-$ in **12** entspricht.

Man würde erwarten, dass die Edukte von $[\text{DabcoH}_2][\text{CuBr}_3]$ (**2**) und $[\text{DabcoH}_2][\text{CuI}_3]$ (**3**) bei einer Synthese in wässriger KBr- bzw. KI-Lösung ähnliche Produkte liefern, aber dies ist nicht der Fall. Im Fall von CuBr und $\text{DabcoH}_2\text{Br}_2$ wird **2** als einziges Produkt erhalten, während bei CuI und $\text{DabcoH}_2\text{I}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ein Produktgemisch aus **3**, $[\text{DabcoH}_2][\text{Cu}_3\text{I}_5]$ (**18**) und $[\text{DabcoH}_{1.25}]_4[\text{Cu}_{11}\text{I}_{16}]$ (**23**) erhalten wird. Die Bildung von **23** bei dieser Synthese ist durchaus nachvollziehbar, da sich zu **23** verwandte Strukturen ebenfalls bei Synthesen im wässrigen Milieu bilden^[25] und durch die hohe Protonenmobilität, die bei wässrigen Synthesen auftritt, durchaus von der Eduktzusammensetzung abweichende Protonierungsgrade auftreten können.

Ein Vorteil der wässrigen Kaliumhalogenidlösung gegenüber Acetonitril ist die Vermeidung der Solvatbildung. Acetonitril und andere Nitrile weisen eine nennenswerte Tendenz zur Koordination von Kupferatomen auf, was mitunter äußerst störend ist, wenn es sich bei den Zielprodukten um Kupfer(I)halogenidcluster handelt. Diese Acetonitrilkomplexe zeichnen sich durch eine hohe Empfindlichkeit gegenüber der Entnahme aus der gesättigten Lösungsmittelatmosphäre aus und sind dadurch nur sehr schwer zu charakterisieren.^{[157,220,292-}

^{296]} Wasser kommt als Ligand für Kupfer(I)atome nicht in Frage, sofern Halogenidionen anwesend sind.

Ein Problem bei der Synthese im wässrigen Milieu ist die bereits angesprochene hohe Protonenmobilität, die dazu führen kann, dass der Protonierungsgrad des Kations im quantitativ gebildeten Produkt nicht dem Protonierungsgrad des Kations im Edukt entspricht.

4. 2. Abhängigkeit der Struktur des Anions von Lösungsmitteln und Additiven

Erwähnenswert sind hierbei die Synthesen mit einfach protoniertem Tmeda. Im Fall von $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{Tmeda})_2]$ (**7**) liegt Tmeda im Produkt als vollständig deprotonierter Ligand vor, der mit beiden Stickstoffatomen an Kupfer(I)atome benachbarter Cluster koordiniert und diese dadurch vernetzt. Im Fall von $[\text{TmedaH}_2][\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ (**14**) liegt Tmeda in seiner zweifach protonierten Form vor und verbrückt benachbarte Polyanionen durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Bei beiden Verbindungen wurde Tmeda in seiner einfach protonierten Form als Edukt eingesetzt. **14** kann problemlos mit $\text{TmedaH}_2\text{Br}_2$ synthetisiert werden. **7** hingegen konnte bisher nur in wässrigen Synthesen aus Kupfer(I)iodid und Tmedahydroiodid hergestellt werden. Hierbei tritt jedoch zum Teil eine Reduktion von Kupfer(I)iodid zu metallischem Kupfer auf, da unprotonierte Amine im wässrigen Milieu bei hohen Temperaturen als Reduktionsmittel wirken und Tmedahydroiodid mit unprotoniertem Tmeda im Gleichgewicht vorliegt.^[6] Der Effekt ist bei Ethylendiamin sehr stark ausgeprägt, aber auch bei Tmeda und Dabco kann er bei hohen Temperaturen von 170 °C - 180 °C nicht vernachlässigt werden.

In organischen Lösungsmitteln wurden im Rahmen dieser Arbeit in großem Umfang Alkohole als Additive verwendet. Die niederen Alkohole Methanol und Ethanol wirkten häufig als Reaktionspartner bei in situ N-Alkylierungen von Dabcomolekülen, wodurch die Verbindungen $[\text{DabcoEt}_2]_2[\text{Cu}_4\text{Br}_8]$ (**8**), $[\text{DabcoEt}_2][\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ (**9**), $[\text{DabcoEt}_2][\text{Cu}_4\text{Br}_6]$ (**10**), $[\text{DabcoEt}_2][\text{Cu}_4\text{I}_6]$ (**11**), $[\text{DabcoMe}_2][\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ (**15**) und $[\text{DabcoMe}_2][\text{Cu}_2\text{I}_4]$ (**16**) synthetisiert und charakterisiert werden konnten. Im Fall von $[\text{DabcoH}_2][\text{Cu}_3\text{I}_3]$ (**18**) konnte bei Verwendung von Ethanol als Additiv ein Einfluss auf die Kristallitgröße ohne N-Alkylierung des Dabcomoleküls beobachtet werden. Die N-Alkylierung von Dabco wurde hier dadurch verhindert, dass die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt wurde. Das Produkt wurde gebildet aus CuI und $\text{DabcoH}_2\text{I}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in einer Acetonitril/Ethanol-Mischung, also aus den gleichen Edukten wie $[\text{DabcoH}_2][\text{CuI}_3]$ **3**. Die Reaktion findet in gleicher Weise statt, wenn an Stelle von Ethanol Methanol oder tert-Butanol, auch unter Ausschluss von Licht, verwendet werden. Ohne Alkohol läuft die Reaktion analog ab, aber es bilden sich wesentlich kleinere Kristalle. Möglicherweise setzt der Alkohol die Löslichkeit des Kupfer(I)iodids herab, wodurch sich weniger Kristallisationskeime bilden und größere Kristalle wachsen. Das Experiment in reinem Alkohol führt zu keinem Ergebnis. In Analogie zu den Chlorocupraten(I) **1** und **12** entspricht die Koordinationszahl von vier, die die Kupferatome in **18** aufweisen, eher dem Wert, den man für das hochgeladene Dikation erwarten würde als die trigonale Koordination die in **3** vorliegt. Analog zur oben beschriebenen Möglichkeit der Ausbildung von

Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Kationen und den Wassermolekülen könnten diese gleichermaßen zwischen den Kationen und den Ethanolmolekülen auftreten. Diese stellen annähernd genauso gute Akzeptoren für Wasserstoffbrückenbindungen dar wie die H₂O-Moleküle. Offensichtlich können stark polare Lösungsmittel wie Wasser oder Additive wie niedere Alkohole dem Effekt entgegenwirken, dass kleine, hochgeladene Komplexanionen durch kleine, hochgeladene Kationen über Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden. Die Synthese im reinen Alkohol anstatt eines Acetonitril/Alkohol-Gemisches führt nicht zwangsläufig zum gleichen Ergebnis, da die Löslichkeit von Kupfer(I)halogeniden in Alkoholen wesentlich geringer ist.

Äußerst interessante Ergebnisse konnten bei der Verwendung von tert-Butanol als Additiv erzielt werden. Hierbei wurden in Synthesen mit CuI und DabcoH₂I₂·H₂O und DabcoHI in Acetonitril die hochsymmetrischen dreidimensional vernetzten Kupfer(I)iodid-Gerüststrukturen **23-25** erhalten. Der genaue Bildungsmechanismus und die Art des Einflusses der tert-Butanolmoleküle konnte allerdings bisher nicht geklärt werden, da der Mechanismus der Wirkungsweise des Additivs ohne ein isolierbares Intermediat kaum zu erschließen ist.^[297] Es kann lediglich vermutet werden, dass der Mechanismus, der die Bildung von **3** verhindert, ein ähnlicher ist wie bei **18** und die Ausbildung von N-H...I-Cu-Wasserstoffbrückenbindungen durch die Anwesenheit eines besseren Akzeptors als den Iodoliganden gestört wird. Bei tert-Butanol handelt es sich zwar um einen schlechteren Akzeptor als bei Ethanol, da die Hydroxylgruppe sterisch stärker abgeschirmt ist und die O-C-Bindung durch den +I-Effekt von drei Methylgruppen weniger stark polar ist, aber offensichtlich ist die Akzeptorqualität noch hoch genug um die Bildung von **3** zu unterbinden. Überraschend ist, dass sich bei der Synthese in wässriger KI-Lösung **3** noch als Nebenphase beobachten lässt. Die Wassermoleküle sind schließlich signifikant bessere Akzeptoren für Wasserstoffbrückenbindungen als jedes Alkoholmolekül. Daraus lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass der strukturdirigierende Effekt von tert-Butanol nicht allein auf die Unterbindung der Ausbildung von N-H...I-Cu-Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen ist. Bei der mit **23** verwandten Verbindung **26**, die mit Tmedadihydroiodid anstelle von protoniertem Dabco gebildet wird, wird in der wässrigen Synthese keine vollständige Umsetzung beobachtet. Eine Reaktion in einer Acetonitril/tert-Butanol-Mischung, analog zur Bildungsreaktion von **23-25**, führt überraschenderweise zum phasenreinen Produkt **20**. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Bildung von **23-25** durch die Ausbildung von N-H...N-Wasserstoffbrückenbindungen der Kationen bevorzugt wird. In

26 sind die Tmedamoleküle vollständig protoniert, so dass derartige Bindungen nicht gebildet werden können. Durch die Wassermoleküle wird demnach wahrscheinlich die Bildung von starken N-H...I-Cu-Wasserstoffbrückenbindungen, wie sie in **20** auftreten, durch die Präsenz der besseren Akzeptoren gestört, wodurch sich die Gerüststruktur ausbildet.

Weitere interessante Phänomene treten in Synthesen auf bei denen die Einwaagen stark von der tatsächlichen Produktzusammensetzung abweichen. Dies könnte man als Verwendung der Edukte selbst als Additive bezeichnen. Diese Form des Additiveinsatzes hat keine Auswirkungen auf die Synthese, aber kann das Kristallisationsverhalten des Produktes drastisch verändern.

Im Fall von [HNMePip]₃[Cu₂I₅] (**4**) war es durch Einwaage von CuI und MePipHI im Verhältnis 3:2 (bei einer 2:3 Zusammensetzung des tatsächlichen Produktes) möglich die Kristallisationszeit des Produktes von über zwei Jahren auf weniger als vier Stunden zu verkürzen. Dies entspricht einer Beschleunigung in der Größenordnung 10³. Die genaue Zeit konnte leider nicht bestimmt werden, da der Ansatz nach dem Öffnen der gerade abgekühlten Autoklaven bereits vollständig auskristallisiert war.

Bei Verwendung eines Überschuss an Alkylammoniumhalogeniden lässt sich ein gegenläufiger Trend beobachten. Im Fall des Benzyltriethylammonium-*catena*-iodocuprates(I) (**21**), bei dem ein Polyanion aus abwechselnd kanten- und flächenverknüpften CuI₄-Tetraedern vorliegt, konnte durch Einwaage von CuI und NBzIEt₃I im Verhältnis 1:1 (bei einer 2:1 Zusammensetzung des tatsächlichen Produktes) eine flüssige Produktphase hergestellt werden, die in ihren Eigenschaften dem Produkt der Synthese von **4** mit der Einwaage im Verhältnis des tatsächlichen Produktes entspricht.

Es ist also möglich durch Variation der Einwaage die Kristallisation zu beschleunigen oder sie zu verlangsamen bis hin zur Bildung einer zum Teil über Jahre stabilen ionischen Flüssigkeit, die eventuell noch Lösungsmittelanteile enthält.

Es ist abschließend anzumerken, dass das Modell der Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Kationen und Additiven bzw. Komplexanionen eine starke Vereinfachung darstellt, da in Lösung simultan viele Prozesse miteinander im Gleichgewicht stehen und eine Vielzahl von Einflussfaktoren vorliegen, die präzise Voraussagen unmöglich machen.

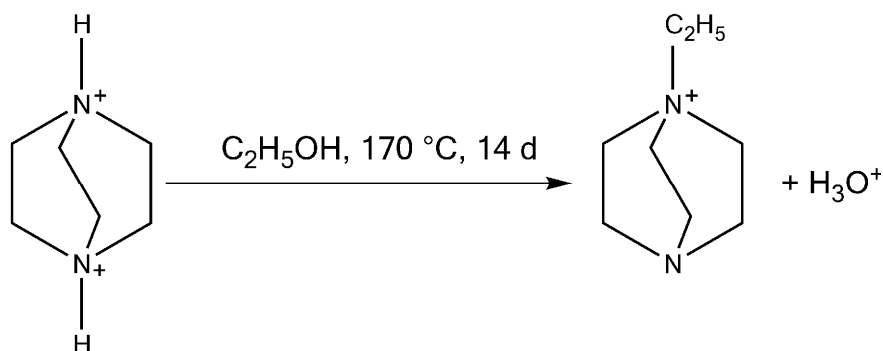
4. 3. Abhängigkeit von Reaktionszeit und -temperatur

Wie bei jeder anderen Reaktion auch hängt bei der Bildung der Halogenocuprate(I) der Reaktionsumsatz stark von der gewählten Reaktionszeit und -temperatur ab. Insbesondere gilt dies wenn das Kation in situ N-Alkylierungen unterworfen ist. Die Art des Alkylierungsreagens hat darüber hinaus natürlich weiteren Einfluss auf die zur vollständigen Umsetzung benötigte Zeit und Temperatur. So bildet sich $[\text{DabcoMe}_2][\text{Cu}_2\text{I}_4]$ (**16**) unter zweifacher N-Methylierung der Dabcomoleküle quantitativ innerhalb von 5 Tagen bei 150 °C während sich $[\text{DabcoEt}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ (**9**), $[\text{DabcoEt}]_2[\text{Cu}_4\text{Br}_6]$ (**10**) und $[\text{DabcoEt}]_2[\text{Cu}_4\text{I}_6]$ (**11**) unter einfacher N-Ethylierung der Dabcomoleküle erst nach 2 Wochen bei 170-180 °C quantitativ bilden. Dies kann auf die größere sterische Hinderung zurückgeführt werden, die durch die zusätzliche Methylgruppe am α -C-Atom des Ethanolmoleküls ausgeübt wird und einen nucleophilen Angriff erschwert.

Wesentlich interessanter als die oben angeführten Einflussfaktoren auf Reaktionstemperatur und -zeit ist jedoch die Möglichkeit durch geschickte Wahl dieser Synthesebedingungen gezielt unterschiedliche Produkte aus den gleichen Edukten herzustellen. Bei der Bildungsreaktion von Halogenocupraten(I) liegen die gelösten niedermolekularen Kupfer(I)halogenidcluster mit den ungelösten Edukten im Gleichgewicht vor. Der Produktkomplex bildet sich aus den gelösten Spezies während der Kristallisation und entzieht sich durch seine äußerst geringe Löslichkeit weitgehend dem Gleichgewicht. Die letztendliche Bildungsreaktion ist daher weitgehend kinetisch dominiert.^[1] Diese Einschränkung gilt jedoch nur bei unveränderlichen Kationen. Wenn das Kation Reaktionen wie in situ N-Alkylierungen unterliegt, kann die Möglichkeit bestehen, die Reaktion über die Faktoren Temperatur und Zeit so zu steuern, dass lediglich eine bestimmte in situ Reaktion abläuft. Derartige Alkylierungsreaktionen können auch thermodynamischer Reaktionskontrolle unterliegen. In **Abb. 4.3.1** sind schematische Darstellungen möglicher Reaktionsabläufe der im Rahmen dieser Arbeit beobachteten in situ N-Alkylierung abgebildet. Als Beispiele für die Möglichkeit weitgehend thermodynamischer und weitgehend kinetischer Reaktionskontrolle seien hier die Verbindungen $[\text{DabcoH}_2][\text{Cu}_3\text{I}_5]$ (**18**) und $[\text{DabcoEt}]_2[\text{Cu}_4\text{I}_6]$ (**11**) genannt. Beide werden aus CuI und $\text{DabcoH}_2\text{I}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Acetonitril unter Verwendung von Ethanol als Additiv, bzw. Alkylierungsmittel gebildet. Bei **18** handelt es sich um das kinetische Produkt ohne in situ Alkylierungen, da diese bei 25 °C - 35 °C Reaktionstemperatur nicht stattfinden können. Bei **11** handelt es sich um das thermodynamische Produkt der Reaktion, welches innerhalb von zwei Wochen bei 170 - 180 °C gebildet wird. In dieser Verbindung liegen ausschließlich

4. 3. Abhängigkeit von Reaktionszeit und -temperatur

einfach N-ethylierte Dabcomoleküle vor, die mit dem zweiten Stickstoffatom Kupferatome des Komplexanions koordinieren. Der wahrscheinlichste Mechanismus für die Bildung des Kations ist ein nucleophiler Angriff eines unprotonierten Dabco-N-Atoms auf ein Ethanolmolekül unter Abspaltung eines Hydroxidions welches durch den Protonenüberschuss, der aufgrund des Eduktes $\text{DabcoH}_2\text{I}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vorliegt, zum Wassermolekül und weiter zum Oxoniumion protoniert wird, s. **Schema 4.3.1**.



Schema 4.3.1. Einfache Ethylierung von Dabco durch Ethanol.

Analog verhält es sich für $[\text{DabcoEt}_2]_2[\text{Cu}_4\text{Br}_8]$ (**8**), $[\text{DabcoEt}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ (**9**) und $[\text{DabcoEt}]_2[\text{Cu}_4\text{Br}_6]$ (**10**). Auch hier läuft wie bei **8** beschrieben eine zweifache N-Ethylierung von Dabco bei niedrigeren Temperaturen und kürzerer Reaktionszeit ab und bei hohen Temperaturen und langen Reaktionszeiten bildet sich ein Produkt mit einem einfach N-ethylierten Dabco das mit dem zweiten Stickstoffatom an ein Kupferatom koordiniert, wie bei **9** beschrieben. Mit einem anderen Eduktverhältnis wird bei hohen Temperaturen und langen Reaktionszeiten quantitativ **10** gebildet, dessen Kation isostrukturell zu dem in **9** ist und das ebenfalls mit einem Stickstoffatom an den Kupfer(I)bromidcluster koordiniert, der allerdings bei **10** größer ist als in **9**. Es sollte jedoch angemerkt werden, dass sich **8** im Gegensatz zu **9** nicht quantitativ bildet, sondern dass in den Ansätzen lediglich vereinzelte Kristalle zu finden sind.

Die hier diskutierten Ergebnisse zeigen, dass es bei Halogenocupraten(I) möglich ist aus den gleichen Edukten bei gleichen Lösungsmittelgemischen unterschiedliche Produkte kontrolliert zu synthetisieren. Ebenso ist es wahrscheinlich, dass die Reaktionen bei N-Alkylierungen der Kationen deutlich mehr einer thermodynamischen Reaktionskontrolle unterliegen als die anderen, üblicherweise kinetisch dominierten Bildungsreaktion von Halogenocupraten(I).

4. 3. Abhängigkeit von Reaktionszeit und -temperatur

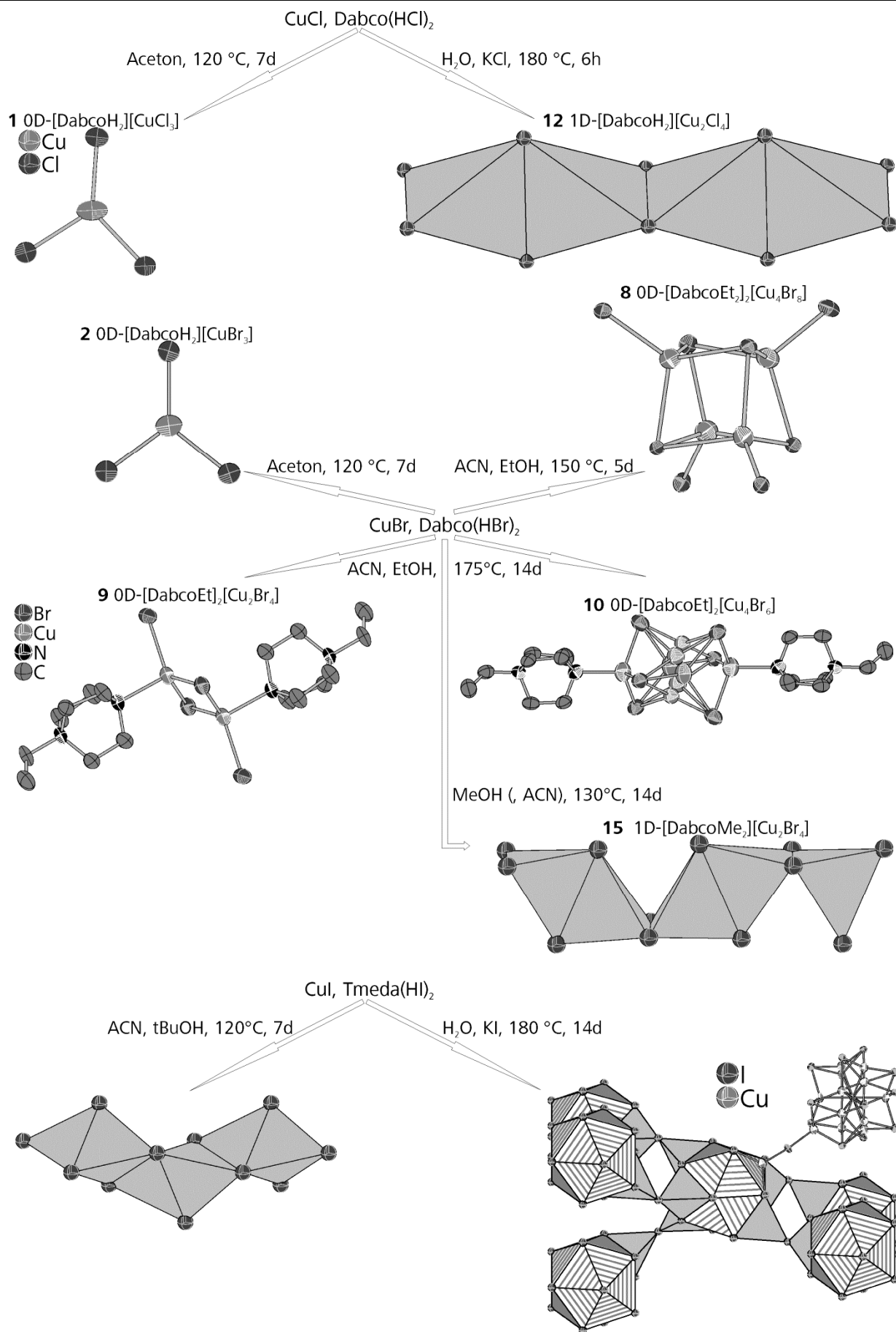


Abb. 4.3.1.a) Produkte in Abhängigkeit von Lösungsmittel, Additiven und Reaktionszeit.

4. 3. Abhängigkeit von Reaktionszeit und -temperatur

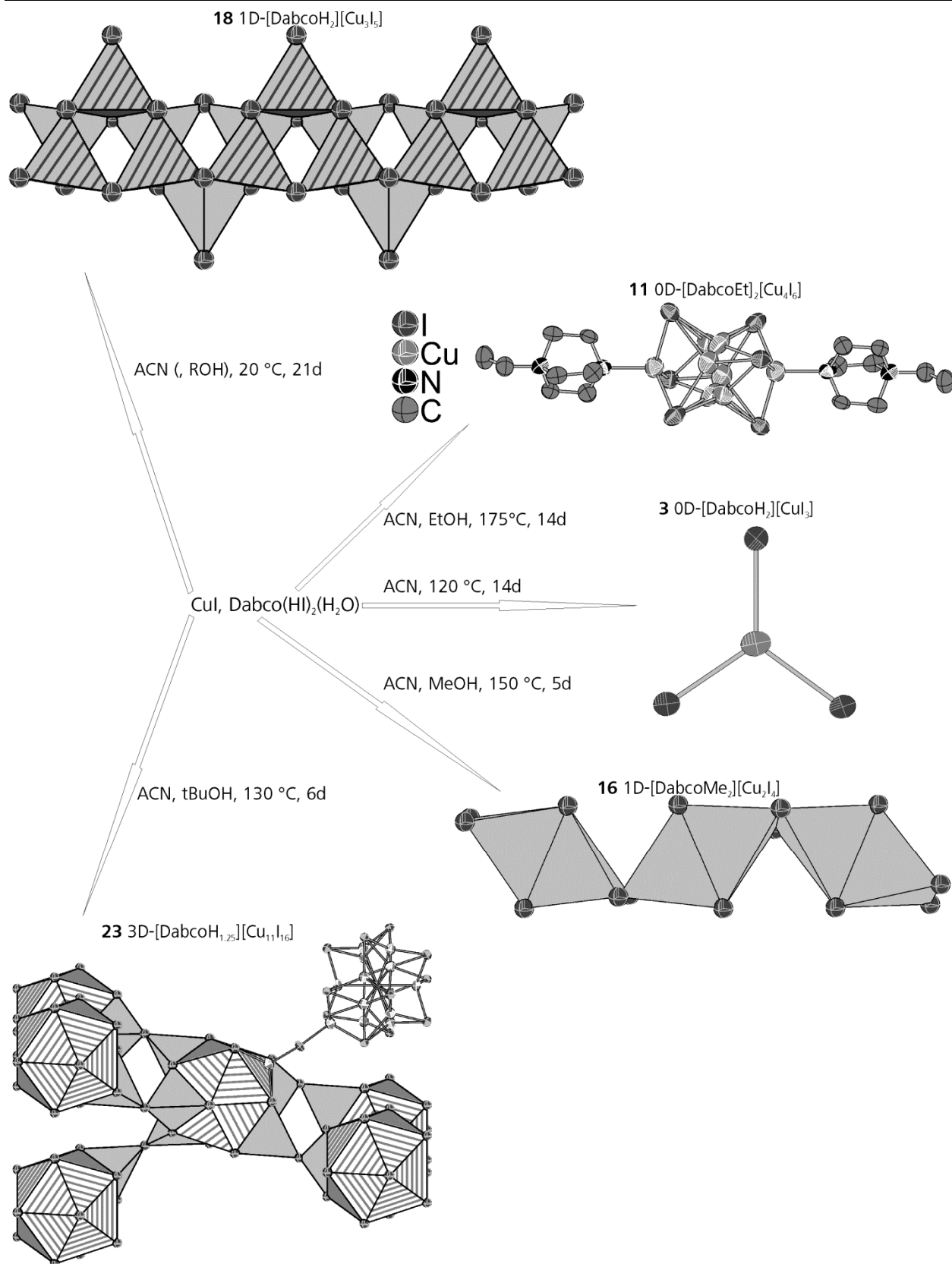


Abb. 4.3.1.b) Produkte der Reaktion von CuI und $\text{Dabco}(\text{HI})_2(\text{H}_2\text{O})$ in Abhängigkeit von Lösungsmittel, Additiven und Reaktionszeit.

4. 4. N-H...X-Cu-Wasserstoffbrückenbindungen und C-H...X-Cu-Kontakte (X = Cl, Br, I)

Bei allen im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten Verbindungen konnte eine Vielzahl von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den organischen Kationen und den Halogenoliganden der Komplexanionen beobachtet werden, die kürzer sind als die Summe der van der Waals Radien der Wasserstoff- und Halogenatome.^[57] Die Länge dieser Bindungen variiert jedoch innerhalb der Chloro-, Bromo- und Iodocuprate(I) zum Teil sehr stark, s. **Tabelle 4.4.1.a-c**. Bei *catena*-Halogenocupraten(I) und Gerüst-Halogenocupraten(I) liegt bereits eine Vernetzung im Polyanion vor. Die entsprechenden Vernetzungsgrade in den Tabellen sind daher mit „-“ gekennzeichnet. Bei grau hinterlegten Feldern handelt es sich um Wasserstoffbrückenbindungen die durch Protonen von N-H-Gruppen ausgebildet werden. In einigen Verbindungen wird ein Vernetzungsgrad übersprungen, so dass beispielsweise ein 3D-Gerüst ohne vorherige Bildung einer 2D-Schicht entsteht.

Tabelle 4.4.1.a Wasserstoffbrückenbindungen in Chlorocupraten(I)

Verbindung	Kation	kürzeste D-H...Cl-Cu-Bindung/ Å	Vernetzungsgrad ab $d(\text{H}\cdots\text{Cl})/\text{Å}$		
			1D	2D	3D
1	DabcoH ₂ ²⁺	2.660(1) N	2.660(1) N		3.000(1)
12	DabcoH ₂ ²⁺	2.304(1) N	-	2.570(1) N	2.684(1)
13	TmedaH ₂ ²⁺	2.345(1) N	-	2.369(1) N	2.735(1)

Die Tabelle zeigt, das zweifach protoniertes Tmeda tendenziell kürzere Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet als zweifach protoniertes Dabco. Dies liegt an der größeren Flexibilität des Tmedamoleküls, die dazu führt, dass sich die N-H-Bindung optimal auf den Akzeptor der Wasserstoffbrückenbindung ausrichten kann. Das Grundgerüst des Dabcomoleküls ist im Gegensatz dazu äußerst starr, wodurch die beiden N-H-Bindungen genau auf einer Achse liegen und in entgegengesetzt Richtungen zeigen. Dadurch wird, im Fall von **12**, eine sehr kurze H-Brücke ausgebildet, während die zweite Bindung um etwas mehr als 0.25 Å länger ist. Durch die Packung der Kationen und Anionen ist eine Ausbildung von zwei kurzen H-Brücken durch ein DabcoH₂²⁺-Kation in der Regel nicht möglich. Mit Ausnahme von **1** werden alle Chlorocuprate(I) durch H-Brücken, die kürzer sind als die Summe der van der Waals Radien von Wasserstoff- und Chloratom,^[57] zu 3D-Gerüsten vernetzt.

Tabelle 4.4.1.b Wasserstoffbrückenbindungen in Bromocupraten(I)

Verbindung	Kation	kürzeste D-H...Br-Cu-Bindung/ Å	Vernetzungsgrad ab $d(\text{H}\cdots\text{Br})/\text{Å}$		
			1D	2D	3D
2	DabcoH ₂ ²⁺	2.906(1)	2.906(1)	2.952(1) N	2.983(1)
5	NMePipH ⁺	2.546(1) N	2.800(1)	2.972(3)	3.033(3)
8	DabcoEt ₂ ²⁺	2.494(1)	2.641(1)	2.775(1)* 2.753(1)	2.877(1)
9	DabcoEt ⁺	2.814(1)	-	2.814(1)	2.865(1)
10	DabcoEt ⁺	2.844(1)	-	2.844(1)	2.927(1)
14	TmedaH ₂ ²⁺	2.564(2) N	-	2.566(2) N	2.873(1)
15	DabcoMe ₂ ²⁺	2.78(2)	-	2.822(1)	2.89(3)
17	DabcoH ⁺	2.815(1) N	-	2.815(1) N	2.882(1)

*) Bedingt durch die Fehlordnung eines Kations auf zwei Positionen sind hier zwei Werte möglich.

Auch bei den Bromocupraten(I) äußert sich die konformative Flexibilität des Tmedamoleküls in der Ausbildung von zwei sehr kurzen N-H...Br-Cu-Wasserstoffbrückenbindungen in **14**. Weiterhin fällt auf, dass die mit Abstand kürzesten C-H...Br-Cu-Bindungen bei dem fehlgeordneten Kation in **8** vorliegen. Die kürzesten hierbei auftretenden Abstände $d(\text{H}\cdots\text{Br})$ sind in der Tat um 0.5 Å kürzer als die kürzesten Abstände bei H-Brücken von Ammoniumprotonen. Dies entspricht 20% der Länge der kürzesten Ammonium-H-Brücke. Alle Bromocuprate(I), die im Rahmen dieser Arbeit charakterisiert wurden, werden über Wasserstoffbrücken, die kürzer sind als die Summe der van der Waals Radien von Wasserstoff- und Bromatom, zu 3D-Gerüsten vernetzt.^[57]

Bei den Iodocupraten(I) fällt auf, dass bei Verbindungen, die bereits ohne Involvierung von Wasserstoffbrückenbindungen 3D-Gerüste ausbilden (**7**, **23**, **24**, **25**), die kürzesten auftretenden H-Brücken im Vergleich zu anderen Verbindungen verhältnismäßig lang sind, s. **Tabelle 4.4.1.c**. Bei **3** und **4** wird, in Analogie zu **1**, die Vernetzung zum 3D-Gerüst durch Bindungen, die länger sind als die Summe der van der Waals Radien verursacht.^[57] Bei allen anderen Iodocupraten(I) erfolgt die Vernetzung durch Bindungen kürzer als dieser Schwellenwert von 3.18 Å.^[57] Die kürzesten Abstände $d(\text{H}\cdots\text{I})$, die eine Verbrückung verursachen treten in **22** auf. Analog zu **8** liegt in dieser Verbindung ein fehlgeordnetes Kation vor.

Tabelle 4.4.1.c Wasserstoffbrückenbindungen in Iodocupraten(I)

Verbindung	Kation	kürzeste D-H...I-Cu-	Vernetzungsgrad ab $d(\text{H}\cdots\text{I})/\text{\AA}$		
		Bindung/ \AA	1D	2D	3D
3	DabcoH ₂ ²⁺	3.012(1) N	3.012(1) N	-	3.219(1)
4	NMePipH ⁺	2.584(1) N	3.160(1)	3.169(1)	3.230(1)
6	Tmeda	3.288(1)	3.288(1)	3.308(1)	3.446(1)
7	Tmeda	3.047(1)	-	-	-
11	DabcoEt ⁺	2.939(1)	-	-	2.939(1)
16	DabcoMe ₂ ²⁺	2.889(1)	-	-	2.938(1)
18	DabcoH ₂ ²⁺	2.724(1) N	-	2.977(1) N	3.045(1)
19	PyrH ⁺	2.734(1) N	-	3.102(2)	3.156(3)
20	TmedaH ₂ ²⁺	2.690(1)	-	2.690(1)	3.228(1)
21	BzINET ₃ ⁺	2.94(3)	-	-	3.248(7)
22	[Cu(en)(enMe)] ²⁺	2.672(1) N	-	2.739(1) N	2.792(1) N
23	DabcoH ⁺	3.141(1)	-	-	-
24	DabcoH ⁺	3.024(1)	-	-	-
25	DabcoH ⁺	3.133(1)	-	-	-

Die Wasserstoffatome von **26** konnten durch die starke Fehlordnung des Kations nicht lokalisiert werden.

Zusammenfassend kann man beobachten, dass die Wasserstoffbrückenbindungen bei 3D-Gerüsten, die ohne verbrückende Kationen ausgebildet werden, länger ausfallen als bei *catena*- und Insel-Halogenocupraten(I). Dabei spielt es keine Rolle ob die Verbrückung über neutrale Stickstoffliganden wie in **7** erfolgt oder ob die anionische Kupfer(I)halogenidteilstruktur dreidimensional vernetzt ist wie in **23**, **24** und **25**. Die Größe der Räume, die in den Gerüststrukturen durch die Kationen besetzt werden, wird offensichtlich nicht nur durch die Größe der Kationen bestimmt sondern auch durch das anionische Gerüst. Dieses weist nur eine begrenzte Flexibilität auf um Verzerrungen ohne eine gravierende Veränderung der Struktur zu tolerieren. Bei den *catena*-Halogenocupraten(I) sind die Polyanionen in ihrer Konformation zum Teil auch sehr starr, aber der Abstand der Polyanionen zueinander ermöglicht als zusätzliche Variable eine Packung der Anionen und Kationen die zu kürzeren Wasserstoffbrückenbindungen führt.

Bei den Insel-Halogenocupraten(I) fällt auf, dass bei den hochgeladenen Clustern, die sich mit dem N-Methylpiperidiniumkation bilden, Verbrückungen erst durch vergleichsweise lange H-Brücken verursacht werden. Durch das Cu:X-Verhältnis (X = Br, I) von 1:2 oder kleiner in Kombination mit dem lediglich einfach geladenen Kation müssen viele Kationen um jeden Cluster angeordnet werden, wodurch die Anionen aufgrund der großen Zahl der Kationen, die an den jeweiligen Cluster binden, stärker von den Kationen der benachbarten Anionen

abgeschirmt sind. Zusätzlich führt die Tatsache, dass N-H...X-Cu-Wasserstoffbrückenbindungen signifikant stärker sind als ihre C-H...X-Cu-Analoga dazu, dass die Kationen dazu tendieren Vorzugsorientierungen einzunehmen um starke H-Brücken mit den Ammoniumprotonen auszubilden. Dadurch kann eine Orientierung vorliegen, die ungünstig für die Verbrückung benachbarter Cluster ist.

Die Wasserstoffbrückenbindungen bei den Verbindungen **1**, **2**, und **3** fallen ebenfalls unverhältnismäßig lang aus. Dies ist eine Folge der Ausbildung der gegabelten H-Brücken, die dazu führen, dass sich der N-H...X -Winkel (X = Cl, Br, I) vergrößert. Dadurch fallen die Bindungen insgesamt schwächer aus als die linearen, nicht gegabelten und die Verschiebung der Ammonium N-H-Schwingung im IR-Spektrum durch die Ausbildung der H-Brücke macht sich kaum bemerkbar. Die IR-Absorption durch die N-H-Schwingungen fällt bei diesen drei Verbindungen und bei [DabcoH₂][Cu₃I₅] (**18**) sehr schwach aus. Was ein Hinweis darauf sein kann, dass die Schwingung durch den Einfluss der Wasserstoffbrückenbindung und das starre Molekülgerüst des Dabcobizyklus sehr stark anharmonisch ist, s. **Abb. 4.4.1**.

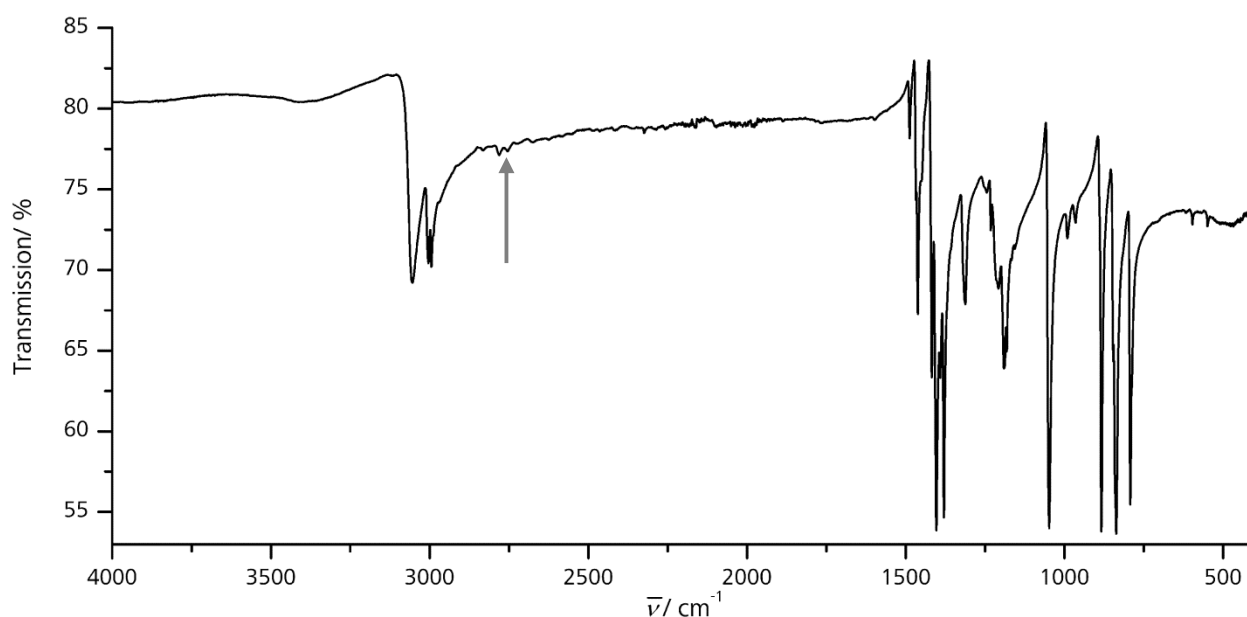


Abb. 4.4.1. IR-Spektrum von 18 mit sehr schwacher Absorption (Pfeil) der N-H-Bindungen bei 2750 cm⁻¹.

Derartige Verschiebungen fallen bei isotypen Verbindungen umso deutlicher aus je elektronegativer der Halogenoligand ist, der als Akzeptor für die Wasserstoffbrückenbindung fungiert.^[153]

Das Vorliegen fehlgeordneter Kationen scheint dazu zu führen, dass sich relativ kurze Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, wie es bei [DabcoEt₂]₂[Cu₄Br₈] (**8**) und [Cu(en)(enMe)]₂[Cu₇I₁₁] (**22**) beobachtet wurde.

4. 5. Abhängigkeit der Lumineszenz von der Struktur des Anions

Die genaue Vorhersage von Lumineszenzeigenschaften aus strukturellen Eigenschaften des Anions ist nach wie vor nicht möglich. Dennoch gibt es bestimmte Tendenzen die für Schätzungen herangezogen werden können. So nimmt bei gleicher Struktur des Anions die Wellenlänge des Emissionsmaximums mit sinkender Masse der Halogenoliganden bedingt durch die schwächere Ligandenfeldaufspaltung zu.^[71,83,84,87,88] Durch das entlang der Reihe I, Br, Cl zunehmende Feld werden die *d*-Orbitale, die das HOMO bilden stärker angehoben, was die HOMO-LUMO-Separation verringert und in einer langwelligeren Emission resultiert. Dies konnte bei den isotypen Verbindungen [DabcoH₂][CuCl₃] (**1**) und [DabcoH₂][CuBr₃] (**2**), [DabcoEt]₂[Cu₄Br₆] (**10**) und [DabcoEt]₂[Cu₄I₆] (**11**), [TmedaH₂][Cu₂Cl₄] (**13**) und [TmedaH₂][Cu₂Br₄] (**14**), bzw bei den Verbindungen [DabcoMe₂][Cu₂Br₄] (**15**) und [DabcoMe₂][Cu₂I₄] (**16**), die ein nahezu isostrukturelles Polyanion enthalten, analog beobachtet werden. Bei diesen Verbindungen ist das Emissionsmaximum des Chlorocuprats(I) gegenüber demjenigen des Bromocuprats(I) rotverschoben und das Emissionsmaximums des Bromocuprats(I) gegenüber demjenigen des Iodocuprats(I) rotverschoben. Die eben genannten Verbindungen zeigen jedoch dennoch gravierende Unterschiede bei der Temperaturabhängigkeit des Emissionsverhaltens. So erfolgt bei **10** und **11**, bzw. bei **15** und **16** die Verschiebung des Emissionsmaximums beim Abkühlen jeweils in die entgegengesetzte Richtung. Bei den beiden Bromocupraten(I) konnte hier eine Rotverschiebung beobachtet werden, während bei den Iodocupraten(I) eine Blauverschiebung des Emissionsmaximums auftrat. **13** weist im Gegensatz zur isotypen Verbindung **14** keine Emission bei Raumtemperatur auf.

Rotverschiebungen beim Abkühlen können über die thermische Besetzung energetisch höher liegender Zustände erklärt werden, die dazu führen, dass die Emission bei höheren Temperaturen höhere Energien aufweisen. Veränderungen der Abstände *d*(Cu-X) (*X* = Cl, Br, I), die beim Abkühlen auftreten können, beeinflussen ebenfalls das Ligandenfeld um die Kupferatome und können zur Verschiebung der Lage des Emissionsmaximums führen. Es ist denkbar, dass die Abstandsveränderungen eine Besetzung tiefer liegender energetischer Zustände so überkompensieren, dass eine kontraintuitive Blauverschiebung des Emissionsmaximums beim Abkühlen beobachtet wird.

Unabhängig von der Struktur des Anions kann bei allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen eine starke Verringerung der Halbwertsbreite der Emissionsbande beim Abkühlen auf 77 K beobachtet werden. Die Emissionsbande wird in

4. 5. Abhängigkeit der Lumineszenz von der Struktur des Anions

den meisten Fällen auf die Hälfte verschmälert aber bei einigen Verbindungen beträgt die Halbwertsbreite bei 77 K nur ein Drittel des Wertes bei 300 K. Ebenso erfolgt bei allen Verbindungen eine Verschiebung des Emissionsmaximums beim Abkühlen, deren Größe stark variiert und keiner erkennbaren Systematik folgt. Die Emissionen der Verbindungen zeigen Quantenausbeuten von 3% bis 75%. Im Allgemeinen ist die Quantenausbeute Φ_{PL} geringer je höher der Grad an Kondensation des Polyanions ist. Was allerdings nicht zwangsläufig bedeutet, dass Monomere und isolierte Cluster hohe Quantenausbeuten aufweisen müssen. Die höchsten Quantenausbeuten die im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurden, stammen von Clustern mit vier Kupferatomen. Die Lumineszenzdaten aller Verbindungen sind in **Tabelle 4.5.1** zusammengefasst.

Tabelle 4.5.1. Lumineszenzdaten aller Verbindungen

Verbindung	$\lambda(\text{max})/\text{nm}$	$\Delta\lambda(\text{max})/\text{nm}^{\text{b)}$	FWHM/ nm		$\Phi_{\text{PL}}/\%$	
	300 K ^{a)}		300 K	77 K	300 K	77 K
1 CuCl ₃	425	-5	65	35	30	
2 CuBr ₃	400	-10	55	25-30	15	
3 CuI ₃	405	-15	65	30	1	
4 Cu ₂ I ₅	555	-10	160	65		
5 Cu ₃ Br ₆	645	+35	180	110		
6 Cu ₂ I ₂	575	+20	130	80	59	
7 Cu ₄ I ₄	540	+20	110	65	69	
9 Cu ₂ Br ₄	570	+10	155	90	28	
10 Cu ₄ Br ₆	570	+5	155	95	28	
11 Cu ₄ I ₆	535	-10	95	60	53	
Cu ₄ I ₆ (DabcoMe) ₂	510	-5	85	50	75	
13 Cu ₂ Cl ₄	510 ^{c)}	-	-	55		
14 Cu ₂ Br ₄	485	+10	100	50		
15 Cu ₂ Br ₄	490	+5	95	50	52	85
16 Cu ₂ I ₄	505	-5	80	50	4	8
17 Cu ₂ Br ₃	445	0	80	50		
18 Cu ₃ I ₅	665 ^{c)}	-	-	120		
23 Cu ₁₁ I ₁₆	630 ^{c)}	-	-	90		

a) Wellenlänge am Emissionsmaximum; b) Verschiebung des Emissionsmaximums beim Abkühlen; c) Verbindungen zeigen keine Emission bei 300 K, Wellenlänge am Emissionsmaximum bei 77 K.

Die Tabelle zeigt die starken Unterschiede zwischen den einzelnen Verbindungen sowie die sehr großen Halbwertsbreiten der Emissionsbanden, die vereinzelt bei über 150 nm liegen. Ebenso verdeutlicht die Tabelle die starke Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreiten. Die

eindimensionalen Polymere weisen meist geringere Quantenausbeuten auf als die isolierten Cluster. Zur Kategorie der *catena*-Halogenocuprate(I) gehören mit $[\text{TmedaH}_2][\text{Cu}_2\text{Cl}_4]$ (**13**) und $[\text{DabcoH}_2][\text{Cu}_3\text{I}_5]$ (**18**) zwei von drei Verbindungen, die lediglich bei 77 K sichtbare Emission zeigen. Bei der dritten Verbindung handelt es sich um das Gerüst-Iodocuprat (**23**). Zusätzlich zeigen die vier *catena*-Iodocuprate(I) **19-22** unabhängig von der Temperatur keinerlei erfassbare Emission. $[\text{DabcoMe}_2][\text{Cu}_2\text{Br}_4]$ (**15**) stellt mit seiner Quantenausbeute von 52 % bei 300 K eine Ausnahme zu dieser Regel dar, und übertrifft die Effizienz der drei Monomere. In **Abb. 4.5.1** ist die Quantenausbeute der Verbindungen in Abhängigkeit von der Zahl der Kupferatome im Cluster aufgetragen. Deutlich lässt sich ein Maximum bei Clustern mit zwei bis vier Kupferatomen erkennen.

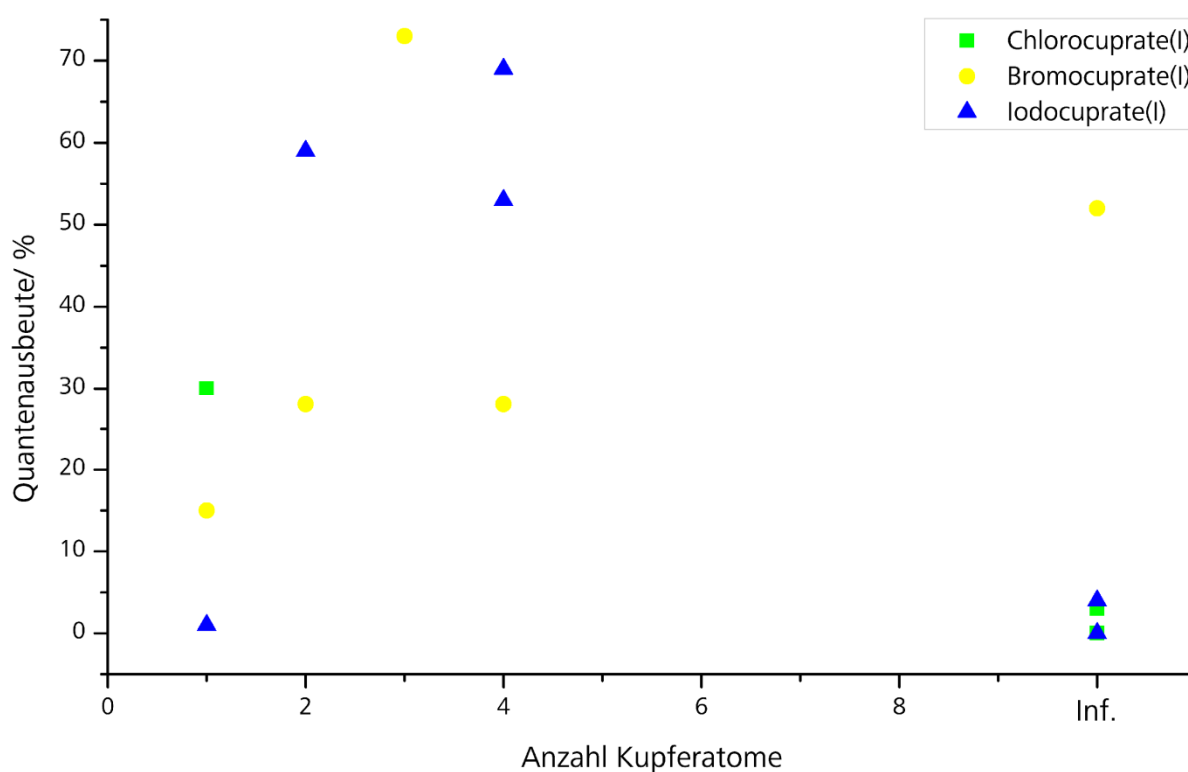


Abb. 4.5.1. Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Zahl der Kupferatome im Cluster

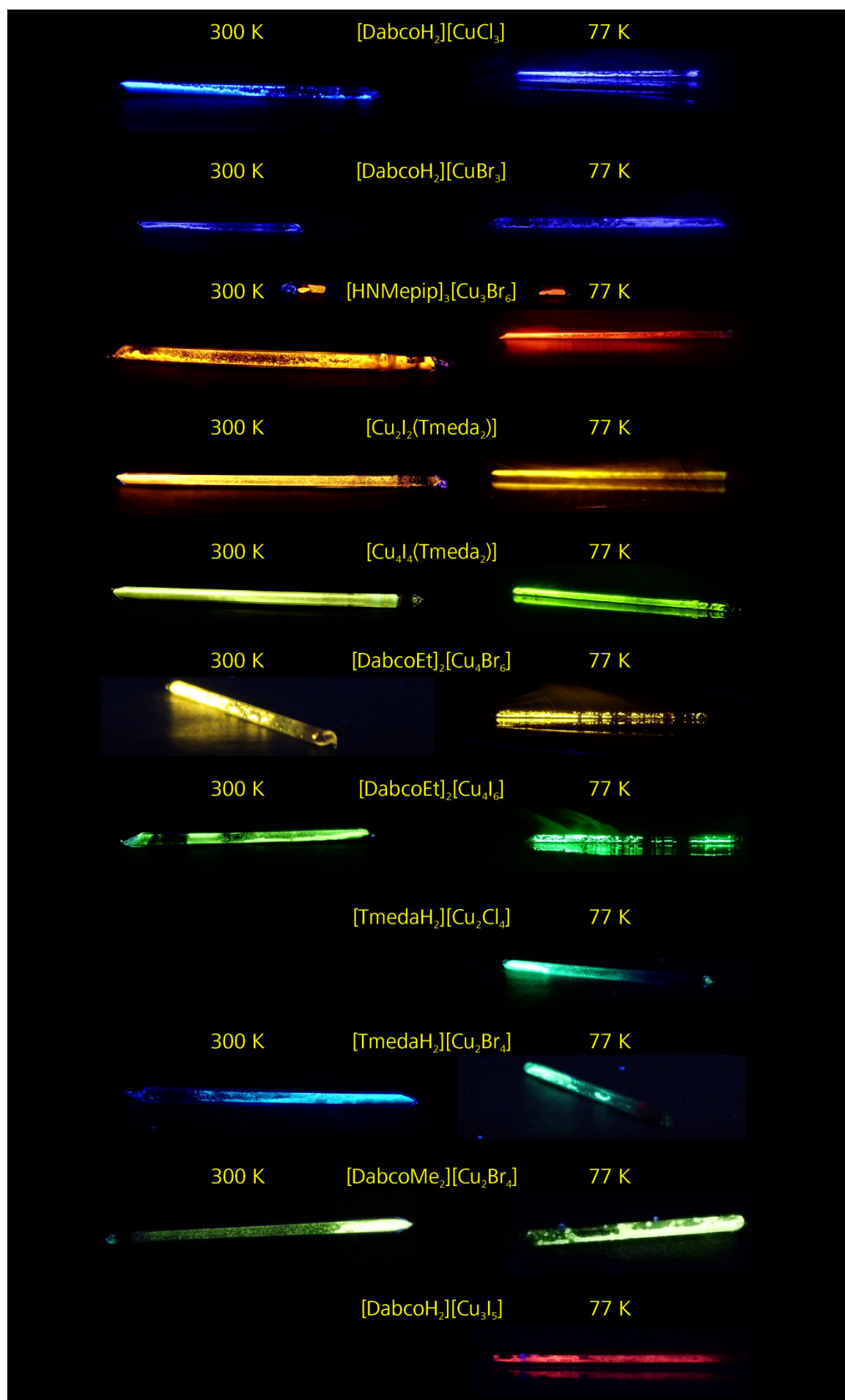
Generell gilt bei den Halogenocupraten(I), dass starke Veränderungen der Emissionseigenschaften mit lediglich minimalen strukturellen Veränderungen einhergehen. Hauptsächlich sind, wie an früherer Stelle angesprochen, geringe Veränderungen der Cu-X-Bindungslängen ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) dafür verantwortlich, da diese direkten Einfluss auf das Ligandenfeld ausüben. Die Temperaturabhängigkeit der Abstände $d(\text{Cu-Cu})$, hat laut quantenchemischen Rechnungen keinen Einfluss auf die Emissionseigenschaften. Eine Verkürzung des Abstandes zeigt erst bei einem Abstand $d(\text{Cu-Cu})$ von unter 1.5 Å einen signifikanten Einfluss und die kürzesten bisher beobachteten Abstände liegen mit 2.45 Å

deutlich über diesem Wert. Auftretende Verlängerungen sind ebenfalls nicht in einer Größenordnung die einen Einfluss auf das Emissionsverhalten nehmen würde.

Besonders bei Polymeren nimmt zusätzlich die starke Delokalisierung der emittierenden Zustände über die gesamte Stranglänge Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit des Emissionsverhaltens. Dies kann auch eine Ursache für die geringen Quantenausbeuten dieser Verbindungen sein, da bei einer derartig starken Delokalisierung eine strahlungslose Abregung der ansonsten emittierenden Zustände an Defekten entlang des Stranges erfolgen könnte. Auf diese Art kann die starke Abnahme der Quantenbeute bei den Verbindungen [DabcoMe₂][Cu₂Br₄] (**15**) und [DabcoMe₂][Cu₂I₄] (**16**) beim Erwärmen auf Raumtemperatur und die Abwesenheit einer messbaren Emission der Verbindungen [TmedaH₂][Cu₂Cl₄] (**13**) und [DabcoH₂][Cu₃I₅] (**18**) bei Raumtemperatur erklärt werden.

Eine weitere Interessante Entdeckung ist die Abhängigkeit der Lumineszenzabklingzeit von der Art des Halogenoliganden. Bei den gemessenen Abklingkurven zeigte sich, dass die Abklingzeiten bei den Bromocupraten(I) deutlich höher waren als bei den strukturell verwandten Iodocupraten(I). Bei 300 K waren die Abklingzeiten um den Faktor 30 bei **15** im Vergleich zu **16** länger, während der Unterschied bei [DabcoEt]₂[Cu₄Br₆] (**10**) und [DabcoEt]₂[Cu₄I₆] (**11**) etwas mehr als Faktor 10 beträgt. Wesentlicher deutlicher fallen die Unterschiede bei 77 K aus, da bei den Bromocupraten(I) im Gegensatz zu den Iodocupraten(I) eine deutliche Verlängerung der Lebensdauern auftrat. Dadurch waren die Abklingzeiten von **15** bei 77 K um den Faktor 65 länger als die von **16** während diejenige von **10** um den Faktor 30 länger war als die von **11**.

Auf der folgenden Seite finden sich Fotos der Emissionen bei 300 K und 77 K aller stark emittierenden Verbindungen.



5. Literaturverzeichnis

- [1] C. Hasselgren Arnby, S. Jagner, I. Dance, *CrystEngComm*, **2004**, 6, 257-275.
- [2] K. P. Bigalke, A. Hans, H. Hartl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 563, 96-104.
- [3] M. Hoyer, H. Hartl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 598/599, 151-162.
- [4] A. Nurtaeva, E. Holt, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1998**, 54, 594-597.
- [5] J. A. Baglio, H. A. Weakliem, F. Demelio, P. A. Vaughan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, 32, 795-801.
- [6] R. Hammond, D. Chestnut, J. Zubieta, *J. Solid State Chem.* **2001**, 158, 55-60.
- [7] J. E. Kuperstock, A. N. Ley, R. D. Pike, *J. Chem. Crystallogr.* **2009**, 39, 131-137.
- [8] E. Redel, C. Rohr, C. Janiak, *Chem. Commun.* **2009**, 2103-2105.
- [9] E. Redel, M. Fiederle, C. Janiak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 1139-1147.
- [10] S. Jagner, G. Helgesson, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, 37, 1-45.
- [11] R. Peng, M. Li, D. Li, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 1-18.
- [12] M. Asplund, S. Jagner, *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **1984**, 38, 129-134.
- [13] M. Asplund, S. Jagner, *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **1984**, 38, 807-811.
- [14] M. Asplund, S. Jagner, M. Nilsson, *Acta. Chem. Scand. Ser. A*, **1983**, 37, 57-62.
- [15] S. Andersson, S. Jagner, *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **1988**, 42, 691-697.
- [16] E. V. Lider, E. V. Peresyphkina, L. G. Lavrenova, O. L. Krivenko, E. G. Boguslavskii, A. I. Smolentsev, L. A. Sheludyakova, S. F. Vasilevskii, *Koord. Khim.* **2009**, 35, 442-453.
- [17] S. Andersson, S. Jagner, *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **1987**, 41, 230-236.
- [18] S.-H. Liu, J.-D. Chen, L.-S. Liou, J.-C. Wang, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6499-6501.
- [19] N. P. Rath, E. M. Holt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 311-312.
- [20] G. A. Bowmaker, G. R. Clark, D. A. Rogers, A. Camus, N. Marsich, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 37-45.
- [21] S. Mishra, E. Jeanneau, H. Chermette, S. Daniele, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Dalton Trans.* **2008**, 620-630.
- [22] N. P. Rath, E. M. Holt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 665-667.
- [23] A. K. Nurtaeva, G. Hu, E. M. Holt, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1998**, 54, 597-600.
- [24] R. Frydrych, T. Muschter, I. Brüdgam, H. Hartl, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1990**, 45, 679-688.
- [25] J. Song, Y. Hou, L. Zhang, Y. Fu, *CrystEngComm*, **2011**, 13, 3750-3755.

- [26] Z.-H. Wei, C.-Y. Ni, H.-X. Li, Z.-G. Ren, Z.-R. Sun, J.-P. Lang, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 4836-4838.
- [27] G. Hu, E. M. Holt, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1994**, 50, 1576-1578.
- [28] S. Andersson, S. Jagner, *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **1986**, 40, 177-181.
- [29] S. Maderlehner, A. Pfitzner, *Inorg. Chem.* **2014**, Vol, pp.
- [30] J.-H. Liao, C. Latouche, B. Li, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, C. W. Liu, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 2260-2267.
- [31] Q. Hou, J.-J. Zhao, T.-Q. Zhao, J. Jin, J.-H. Yu, J.-Q. Xu, *J. Solid State Chem.* **2011**, 184, 1756-1760.
- [32] A. S. Batsanov, Y. T. Struchkov, L. Y. Ukhin, N. A. Dolgoplova, *Inorg. Chim. Acta*, **1982**, 63, 17-22.
- [33] L. Subramanian, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1021-1029.
- [34] S. Andersson, S. Jagner, *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **1985**, 39, 799-802.
- [35] H. Hartl, J. Fuchs, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 550-551; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 569-570.
- [36] E. Jalilian, S. Lidin, *Acta Crystallogr.; Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2010**, 66, m227-m230.
- [37] H. Hartl, I. Brüdgam, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1989**, 44, 936-941.
- [38] S. Mishra, E. Jeanneau, G. Ledoux, S. Daniele, *CrystEngComm*, **2012**, 14, 3894-3901.
- [39] H. Chan, Y. Chen, M. Dai, C.-N. Lü, H.-F. Wang, Z.-G. Ren, Z.-J. Huang, C.-Y. Ni, J.-P. Lang, *CrystEngComm*, **2012**, 14, 466-473.
- [40] S. Andersson, M. Håkansson, S. Jagner, *Inorg. Chim. Acta*, **1993**, 209, 195-199.
- [41] M. Asplund, S. Jagner, M. Nilsson, *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **1982**, 36, 751-755.
- [42] H. Hartl, I. Brüdgam, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1985**, 40, 1032-1039.
- [43] A. Pfitzner, D. Schmitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1555-1560.
- [44] C. Brink, A. E. van Arkel, *Acta Crystallogr.* **1952**, 5, 506-510.
- [45] W. Büssem, H. Fischer, E. Gruner, *Naturwissenschaften*, **1935**, 23, 740.
- [46] K. Wiesler, K. Brandl, A. Fleischmann, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 508-512.
- [47] S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 3712-3754; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3630-3670.

- [48] T. F. Fässler, M. Hunziker, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5380-5381.
- [49] K. Stevenson, R. Dhawale, A. Horváth, O. Horváth, *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 3670-3676.
- [50] S. Ahrland, P. Bläuenstein, B. Tagesson, D. Tuhtar, *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **1980**, 34, 265-272.
- [51] S. Ahrland, K. Nilsson, B. Tagesson, *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **1983**, 37, 193-201.
- [52] S. Ahrland, B. Tagesson, *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **1977**, 31, 615-624.
- [53] J.-A. van den Berg, K. R. Seddon, *Cryst. Growth Des.* **2003**, 3, 643-661.
- [54] R. Taylor, O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5063-5070.
- [55] K. M. Harmon, I. Gennick, S. L. Madeira, *J. Phys. Chem.* **1974**, 78, 2585-2591.
- [56] E. Jalilian, R.-Z. Liao, F. Himo, H. Brismar, F. Laurell, S. Lidin, *CrystEngComm*, **2011**, 13, 4729-4734.
- [57] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441-451.
- [58] I. Dance, M. Scudder, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 481-486.
- [59] P. A. W. Dean, I. G. Dance, D. C. Craig, M. L. Scudder, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2001**, 57, 1030-1031.
- [60] I. Dance, M. Scudder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1587-1594.
- [61] I. Boldog, A. B. Lysenko, E. B. Rusanov, A. N. Chernega, K. V. Domasevitch, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2009**, 65, o248-o252.
- [62] J. J. Perry, G. J. McManus, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* **2004**, 2534-2535.
- [63] E. D'Oria, D. Braga, J. J. Novoa, *CrystEngComm*, **2012**, 14, 792-798.
- [64] O. S. Oleneva, A. V. Olenov, E. V. Dikarev, A. V. Shevelkov, *J. Cluster Sci.* **2005**, 16, 273-285.
- [65] H. Hartl, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 804-805; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, 20, 772-773.
- [66] G. Hu, E. M. Holt, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1994**, 50, 1578-1580.
- [67] J.-J. Zhao, X. Zhang, Y.-N. Wang, H.-L. Jia, J.-H. Yu, J.-Q. Xu, *J. Solid State Chem.* **2013**, 207, 152-157.
- [68] Q. Hou, X.-J. Qu, J. Jin, J.-J. Zhao, J.-H. Yu, J.-Q. Xu, *J. Clust. Sci.* **2011**, 22, 715-722.
- [69] V. Pawlowski, G. Knör, C. Lennartz, A. Vogler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3167-3171.
- [70] D. M. Zink, T. Baumann, J. Friedrichs, M. Nieger, S. Bräse, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 13509-13520.

- [71] D. M. Zink, M. Bächle, T. Baumann, M. Nieger, M. Kühn, C. Wang, W. Kloppe, U. Monkwius, T. Hofbeck, H. Yersin, S. Bräse, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 2292-2305.
- [72] P. C. Ford, E. Cariati, J. Bourassa, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3625-3647.
- [73] D. Wen, J. Shi, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 16621-16629.
- [74] N. P. Rath, E. M. Holt, K. Tanimura, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 3934-3938.
- [75] K. R. Kyle, P. C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5006-5008.
- [76] F. De Angelis, S. Fantacci, A. Sgamellotti, E. Cariati, R. Ugo, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 10576-10584.
- [77] K. R. Kyle, J. DiBenedetto, P. C. Ford, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 714-715.
- [78] P. C. Ford, A. Vogler, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 220-226.
- [79] M. Vitale, W. E. Palke, P. C. Ford, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 8329-8336.
- [80] M. Vitale, P. C. Ford, *Coord. Chem. Rev.* 2001, 219-221, 3-16.
- [81] E. Cariati, J. Bourassa, P. C. Ford, *Chem. Commun.* 1998, 1623-1624.
- [82] E. Cariati, X. Bu, P. C. Ford, *Chem. Mater.* 2000, 12, 3385-3391.
- [83] M. Vitale, C. K. Ryu, W. E. Palke, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 561-566.
- [84] C. K. Ryu, M. Vitale, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 869-874.
- [85] A. Vogler, H. Kunkely, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7211-7212.
- [86] X. Liu, G.-C. Guo, A.-Q. Wu, L.-Z. Cai, J.-S. Huang, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4282-4286.
- [87] D. M. Zink, D. Volz, T. Baumann, M. Mydlak, H. Flügge, J. Friedrichs, N. Nieger, S. Bräse, *Chem. Mater.* **2013**, 25, 4471-4486.
- [88] M. J. Leitzl, F.-R. Kuchle, H. A. Mayer, L. Wesemann, H. Yersin, *J. Phys. Chem. A*, **2013**, 117, 11823-11836.
- [89] R. Czerwieniec, J. Yu, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 8293-8301.
- [90] H. Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieniec, T. Hofbeck, T. Fischer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2622-2652.
- [91] R. Czerwieniec, K. Kowalski, H. Yersin, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 9826-9830.
- [92] L. Helmholz, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 886-889.
- [93] O. Oeckler, A. Simon, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2000**, 215, 13.
- [94] F. Aebi, *Helv. Chim. Acta*, **1948**, 31, 369-378.
- [95] H. R. Oswald, Y. Iitaka, S. Locchi, A. Ludi, *Helv. Chim. Acta*, **1961**, 44, 2103-2109.
- [96] A. Pfitzner, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1891-1898.

- [97] A. Budianowski, A. Katrusiak, M. Szafranski, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 16619-16625.
- [98] W. Zhang, H.-Y. Ye, H.-L. Cai, J.-Z. Ge, R.-G. Xiong, S. D. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7000-
- [99] T. Akutawaga, S. Takeda, T. Hasegawa, T. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 291-
- [100] M. Sánchez-Andújar, S. Yáñez-Vilar, B. Pato-Doldán, C. Gómez-Aguirre, S. Castro-García, M. A. Señarís-Rodríguez, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 13026-13032.
- [101] D. K. Nair, S. M. Mobin, I. N. N. Namboothiri, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 3349-3352.
- [102] L.-R. Wen, Y.-J. Shi, G.-Y. Liu, M. Li, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 4252-4260.
- [103] H. M. Meshram, P. Ramesh, A. Sanjeeva Kumar, A. Swetha, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 5862-5964.
- [104] M. Bi, G. Li, Y. Zou, Z. Shi, S. Feng, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 604-606.
- [105] Y. Zhang, X. He, J. Zhang, P. Feng, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 29-32.
- [106] Y. Zhang, T. Wu, R. Liu, T. Dou, X. Bu, P. Feng, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 2047-2049.
- [107] M. Bi, G. Li, J. Hua, Y. Liu, X. Liu, Y. Hu, Z. Shi, S. Feng, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 2066-2070.
- [108] M. Szafranski, A. Katrusiak, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 6779-6785.
- [109] A. Katrusiak, M. Ratajczak-Sitarz, E. Grech, *J. Mol. Struct.* **1999**, *474*, 135-141.
- [110] P. Bailey, S. Parsons, D. Messenger, C. Dick, *Private Communication*, **2005**, CCDC Hinterlegungsnummer 276763.
- [111] S. Chitsaz, T. Breyhan, J. Pauls, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 956-964.
- [112] L. Wang, Y. Wang, F. Guo, Y. Heng, P. S. Bhadury, Z. Sun, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 6053-6056.
- [113] K. Izod, C. M. Dixon, E. McMeekin, L. Rogers, R. W. Harrington, U. Baisch, *Organometallics*, **2014**, *33*, 378-386.
- [114] M. Hoshi, O. Kaneko, M. Nakajima, S. Arai, A. Nishida, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 768-771.
- [115] M. M. Monchak, E. A. Goreschnik, M. G. Mys'kiv, *J. Struct. Chem.* **2012**, *53*, 119-124.
- [116] M. M. Monchak, E. A. Goreschnik, M. G. Mys'kiv, *Koord. Khim.* **2011**, *37*, 145-150.
- [117] L. Y. Y. Chan, S. Geller, P. M. Skarstad, *J. Solid State Chem.* **1978**, *25*, 85-99.

- [118] J. D. Martin, J. Yang, A. M. Dattelbaum, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 392-399.
- [119] D.-Q. Zhang, Q.-F. Xu, J.-X. Chen, Q. Liu, Y.-J. Zhu, J.-P. Lang, *Chin. J. Inorg. Chem.* **2003**, *19*, 1232-1236.
- [120] N. Shakya, N. C. Srivastav, S. Bhavanam, C. Tse, N. Desroches, B. Agrawal, D. Y. Kunitomo, R. Kumar, *Bioorg. Med. Chem.* **2012**, *20*, 4088-4097.
- [121] X. Wu, Y. Chen, H. Aloysius, L. Hu, Beilstein *J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 1030-1035.
- [122] A. K. Ghosh, G. Gong, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3704-3705.
- [123] J. Reiter, M. Nadhern, *Electrochim. Acta*, **2012**, *71*, 22-26.
- [124] Y. Zhao, X. Yue, X. Wang, X. Chen, *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *389*, 199-205.
- [125] Y. Zhao, X. Yue, X. Wang, D. Huang, X. Chen, *Colloids Surf., A*, **2012**, *412*, 90-95.
- [126] M. Tajbakhsh, M. M. Heravi, F. Mohanazadeh, S. Sarabi, M. Ghassemzadeh, *Monatsh. Chem.* **2001**, *132*, 1229-1231.
- [127] M. Tajbakhsh, M. Ghaemi, S. Sarabi, M. Ghassemzadeh, M. M. Heravi, *Monatsh. Chem.* **2000**, *131*, 1213-1216.
- [128] G. Marcotrigiano, L. Menabue, G. C. Pellacani, M. Saladini, *Inorg. Chim. Acta*, **1979**, *34*, 43-47.
- [129] M. C. Briansó, J. L. Briansó, W. Gaete, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, **1981**, *49*, 263-267.
- [130] D. Ambrose, C. H. S. Sprake, R. Townsend, *J. Chem. Thermodyn.* **1974**, *6*, 693-700.
- [131] A. H. N. Mousa, *J. Chem. Thermodyn.* **1981**, *13*, 201-202.
- [132] D. Ambrose, I. J. Lawrenson, *J. Chem. Thermodyn.* **1972**, *4*, 755-761.
- [133] J. Torrent, V. Barron, Diffuse Reflectance Spectroscopy. In *Methods of Soil Analysis Part 5 - Mineralogical Methods*, A. Ulery, R. Drees, Eds. American Society of Agronomy: Madison, **2008**, 367-385.
- [134] P. Kubelka, F. Munk, *Z. tech. Phys.* **1931**, *12*, 583-601.
- [135] H. Kisch, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 842-879; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 812-847.
- [136] S. Pohl, M. Peters, D. Haase, W. Saak, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1994**, *49*, 741-746.
- [137] D. Kano, S. Minakata, M. Komatsu, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2001**, 3186-3188.
- [138] Z. Florjańczyk, D. Raducha, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1993**, *14*, 207-211.
- [139] I. C. Christoforou, A. S. Kalogirou, P. A. Koutentis, *Tetrahedron*, **2009**, *65*, 9967-9972.

- [140] P. A. Koutentis, M. Koyioni, S. S. Michaelidou, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 621-629.
- [141] Patent, United States, US 2008/0265201 A1, Low-temperature-curable polyurethane compositions with uretdione groups, containing polymers based on polyols that carry secondary OH groups, Oct. 30, 2008, E. Spyrou, C. King, W. Grenda, C. Lammers, R. Lomolder.
- [142] Patent, Europe, EP 0 839 862 A1, Heat-aging-resistant polyamide resin composition and fiber comprising the same, 06.05.1998, T. Shida, M. Takahashi, M. Harada.
- [143] Patent, Deutschland, DE 3615520 A1, Verfahren zur Herstellung von 2,3-Epoxyamiden, 7.5.1986, D. Häbich, W. Hartwig.
- [144] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, „*Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*“, 7. Auflage, **2005**, Georg Thieme Verlag, 70469 Stuttgart, 14-15.
- [145] S. Maderlehner, A. Pfitzner, *Z. Kristallogr.* **2012**, *227*, 569-574.
- [146] D. A. Guzonas, D. E. Irish, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 1249-1257.
- [147] H. S. Harned, N. D. Embree, *J. Am. Chem. Soc.* 1934, *56*, 1042-1044.
- [148] N. E. Vanderborgh, *Talanta*, 1968, *15*, 1009-1013.
- [149] M. Andrzejewski, A. Olejniczak, A. Katrusiak, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 4892-4899.
- [150] T. C. Lewis, D. A. Tocher, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2005**, *61*, o2202-o2204.
- [151] A. Olejniczak, A. Katrusiak, *CrystEngComm*, **2010**, *12*, 2528-2532.
- [152] A. Olejniczak, A. Katrusiak, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 2250-2256.
- [153] H. D. Lutz, *Structure and Bonding*, **1988**, *69*, 97-125.
- [154] A. K. Nurtaeva, E. M. Holt, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1999**, *55*, 1453-1457.
- [155] D. Gudat, A. W. Holderberg, N. Korber, M. Nieger, M. Schott, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1999**, *54*, 1244-1252.
- [156] G. A. Bowmaker, G. R. Clark, D. K. P. Yuen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2329-2334.
- [157] J. A. Rusanova, K. V. Domasevitch, O. Y. Vassilyeva, V. N. Kokozay, E. B. Rusanov, S. G. Nedelko, O. V. Chukova, B. Ahrens, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2175-2182.
- [158] C. Hasselgren, S. Jagner, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, *336*, 137-141.

- [159] J.-H. Yu, J.-Q. Xu, Y.-J. Song, H.-Y. Bie, J. Lu, T.-G. Wang, *Chin. J. Chem.* **2005**, *23*, 1030-1036.
- [160] M. Asplund, S. Jagner, *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **1984**, *38*, 725-730
- [161] S. Andersson, S. Jagner, *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **1986**, *40*, 210-217.
- [162] S. W. Kennedy, P. K. Schultz, P. G. Slade, E. R. T. Tiekink, *Z. Kristallogr.* **1987**, *180*, 211-217.
- [163] S. Maderlehner, Masterarbeit, Universität Regensburg **2010**.
- [164] T. Nilges, S. Zimmerer, D. Kurowski, A. Pfitzner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2809-2814.
- [165] S. Nilges, T. Nilges, H. Haeuseler, A. Pfitzner, *J. Mol. Struct.* **2004**, *706*, 89-94.
- [166] W. Clegg, J. R. Nicholson, D. Collison, C. D. Garner, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1988**, *44*, 453-461.
- [167] R. D. Kohn, G. Seifert, Z. Pan, M. F. Mahon, G. Kociok-Kohn, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 818-820; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 793-796.
- [168] J. D. Silversides, C. C. Allan, S. J. Archibald, *Dalton Trans.* **2007**, 971-978.
- [169] M. Stricker, T. Linder, B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1589-1598.
- [170] R. Johann, G. Wolmershäuser, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* **1997**, *124*, 233-242.
- [171] A. Bencini, F. Mani, *Inorg. Chem. Acta*, **1984**, *87*, L9-L13.
- [172] E. A. Goreschnik, M. G. Mys'kiv, *Koord. Khim.* **2003**, *29*, 936-941.
- [173] H. Jianquan, H. Jinling, Z. Honghui, L. Xianti, W. Dingming, S. Maoyu, Z. Jianji, *Chem. J. Chin. Univ.* **1985**, *6*, 523.
- [174] M. R. Sundberg, R. Kivekas, J. Ruiz, J. M. Moreno, E. Colacio, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1062-1066.
- [175] J.-X. Chen, Y. Zhang, Z.-G. Ren, J.-P. Lang, *J. Mol. Struct.* **2006**, *784*, 24-31.
- [176] C. Zimmermann, F. W. Heinemann, A. Grohmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 547-555
- [177] R. D. Willet, A. Vij, *J. Chem. Cryst.* **2000**, *30*, 399-404
- [178] R. D. Willet, B. Twamley, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2001**, *57*, 706-708.
- [179] S. Haddad, R. D. Willet, *J. Chem. Cryst.* **2001**, *31*, 37-43.
- [180] R. Blachnik, T. Wiest, H. Eickmeier, A. Dulmer, *Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct.* **2000**, *215*, 245-246.

- [181] H. M. Lee, C.-Y. Lu, P.-Y. Cheng, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2008**, 64, m1028.
- [182] Y. Chen, Z. Yang, X.-Y. Wu, C.-Y. Ni, Z.-G. Ren, J.-P. Lang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 10781-10786.
- [183] H. Paulsson, M. Berggrund, A. Fischer, L. Kloo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2352-2355.
- [184] Y. J. Wang, H. H. Li, Z. R. Chen, C. C. Huang, J. B. Liu, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2007**, 63, m2736.
- [185] S. Mishra, E. Jeanneau, S. Daniele, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *CrystEngComm*, **2008**, 10, 814-816.
- [186] S. Bhaduri, N. Y. Sapre, P. G. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 2539-2543.
- [187] L.-S. Long, H.-K. Lee, Y.-P. Ren, X. Lu, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, Private Communication to CCDC, **2005**, Hinterlegungsnummer 192590.
- [188] D. Wu, P.-C. Hao, Y.-Y. Niu, S. W. Ng, E. R. T. Tiekink, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2011**, 67, m1839.
- [189] S. Mishra, E. Jeanneau, G. Ledoux, S. Daniele, *CrystEngComm*, **2012**, 14, 3894-3901.
- [190] P. Mukherjee, M. G. B. Drew, M. Estrader, C. Diaz, A. Ghosh, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 161-172.
- [191] S. Herres-Pawlis, P. Verma, R. Haase, P. Kang, C. T. Lyons, E. C. Wasinger, U. Florke, G. Henkle, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1154-1169.
- [192] E. Jalilian, S. Lidin, *CrystEngComm*, **2011**, 13, 5730-5736.
- [193] H. Hartl, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 925-927; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, 26, 927-928.
- [194] C. Horn, I. Dance, D. Craig, M. Scudder, G. Bowmaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10549-10550.
- [195] M. E. Straumanis, L. S. Yu, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1969**, 25, 676-682.
- [196] T. Li, H. Zhou, P. Lin, S.-W. Du, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 1263-1266.
- [197] A. Pfitzner, S. Reiser, T. Nilges, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4328-4330; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4160-4162.
- [198] G. Park, Y. Yang, T. H. Kim, J. Kim, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 961-968.
- [199] X.-C. Huang, S.-W. Ng, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2004**, 60, m1055-m1056.
- [200] I. M. Müller, W. S. Sheldrick, *Z. anorg. allg. Chem.* **1999**, 625, 443-448.

-
- [201] S. Cheon, T. H. Kim, Y. Jeon, J. Kim, K.-M. Park, *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 451-454.
- [202] J. C. Dyason, L. M. Engelhardt, P.C. Healy, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 2201-2205.
- [203] N. P. Rath, J. L. Maxwell, E. M. Holt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2449-2453.
- [204] P. C. Healy, C. Pakawatchai, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1917-1927.
- [205] C.-Y. Su, B.-S. Kang, J. Sun, Y.-X. Tong, Z.-N. Chen, *J. Chem. Research (S)*, **1997**, 454-455; *J. Chem. Research (M)*, **1997**, 2801-2819.
- [206] V. J. Argyle, M. Roxburgh, L. R. Hanton, *CrystEngComm*, **2014**, *16*, 6345-6353.
- [207] G. F. Manbeck, W. W. Brennessel, C. M. Evans, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2834-2843.
- [208] K. Biradha, M. Aoyagi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2397-2398.
- [209] S.-B. Ren, L. Zhang, Y.-Z. Li, H.-B. Du, X.-Z. You, *CrystEngComm*, **2009**, *11*, 1834-1836.
- [210] D. Braga, L. Maini, P. P. Mazzeo, B. Ventura, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1553-1559.
- [211] Y. Kang, F. Wang, J. Zhang, X. Bu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17881-17884.
- [212] I.-H. Park, S. S. Lee, *CrystEngComm*, **2011**, *13*, 6520-6525.
- [213] I.-H. Park, H. J. Kim, S. S. Lee, *CrystEngComm*, **2012**, *14*, 4589-4595.
- [214] S. Kumar, G. Mani, D. Dutta, S. Mishra, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 700-709.
- [215] H. Kitagawa, Y. Ozawa, K. Toriumi, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6302-6304.
- [216] Z. S. Seddigi, G. M. G. Hossain, A. Banu, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2007**, *63*, m756-m758.
- [217] G. A. Bowmaker, P. D. W. Boyd, C. E. F. Rickard, M. L. Scudder, I. G. Dance, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5476-5477.
- [218] W.-L. Dong, J.-M. Yue, Y.-Z. Qiao, L.-S. Song, Y.-Y. Niu, S. W. Ng, *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.* **2011**, *41*, 598-602.
- [219] H.-H. Li, Z.-R. Chen, Y. Liu, K.-N. Ding, J.-Q. Li, C.-C. Huang, L.-Q. Guo, *J. Clust. Sci.* **2007**, *18*, 817-829.
- [220] K. V. Domasevitch, J. A. Rusanova, O. Y. Vassilyeva, V. N. Kokozay, P. J. Squattrito, J. Sieler, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3087-3093.
- [221] T.-G. Wang, Q. Hou, X.-M. Wang, J.-H. Yu, J.-Q. Xu, *J. Cluster Sci.* **2012**, *23*, 527-533.
-

- [222] S. Ichikawa, K. Takahashi, M. Matsuda, H. Tajima, H. Mori, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 10130-10134.
- [223] S.-Y. Kwon, J. H. Cho, H.-I. Lee, U. Lee, D.-Y. Noh, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8, 510-512.
- [224] E. W. Ainscough, E. N. Baker, A. M. Brodeie, N. G. Larsen, K. L. Brown, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1746-1752.
- [225] T. Kuroda-sowa, A. Hirota, M. Munakata, M. Maekawa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A*, **1996**, 285, 69-74.
- [226] E. A. Goreschnik, M. G. Mys'kiv, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 1723-1726.
- [227] V. V. Olijnik, M. G. Mys'kiv, M. D. Mazus, P. Y. Zavalli, P. S. Bon, *Russ. J. Struct. Chem.* **1992**, 33, 121-125.
- [228] V. V. Olijnik, D. Schollmeyer, Y. E. Filinchuk, M. G. Mys'kiv, *Russ. J. Coord. Chem.* **1998**, 24, 47-51.
- [229] Y. E. Filinchuk, M. G. Mys'kiv, *Russ. J. Coord. Chem.* **1999**, 25, 438-444.
- [230] M. G. Mys'kiv, K. Fayad, V. E. Zavodnik, *Russ. J. Organomet. Chem.* **1991**, 4, 415-.
- [231] E. A. Goreschnik, D. Schollmeyer, M. G. Mys'kiv, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2040-2045.
- [232] Y. E. Filinchuk, M. G. Mys'kiv, *Russ. J. Coord. Chem.* **1999**, 25, 50-54.
- [233] R. Kanehama, M. Umemiya, F. Iwahori, H. Miyasaka, K. Sugiura, M. Yamashita, Y. Yokochi, H. Ito, S. Kuroda, H. Kishida, H. Okamoto, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7173-7181.
- [234] S. Le Moustarder, N. Mercier, P. Hudhomme, N. Gallego-Planas, A. Gorgues, A. Riou, *Synth. Met.* **2002**, 130, 129-134.
- [235] A. V. Pavlyuk, V. V. Kinzhibalo, T. Lis, M. G. Mys'kiv, *Russ. J. Coord. Chem.* **2007**, 33, 501-508.
- [236] Y. Lauw, T. Rüther, M. D. Horne, K. S. Wallwork, B. W. Skelton, I. C. Madsen, T. Rodopoulos, *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 2803-2813.
- [237] J. A. Baglio, P. A. Vaughan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, 32, 803-810.
- [238] O. Simonsen, H. Toftlund, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1987**, 43, 831-834.
- [239] J. Sertucha, A. Luque, F. Lloret, P. Román, *Polyhedron*, **1998**, 17, 3875-3880.
- [240] S. F. Haddad, M. A. AlDamen, R. D. Willet, B. Twamley, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2004**, 60, m76-m78.
- [241] E. Zintl, K. Loosen, *Z. Phys. Chem. Abt. A*, **1935**, 174, 301-311.

- [242] J. Peters, B. Krebs, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1982**, 38, 1270-1272.
- [243] J.-J. Hou, S.-L. Li, C.-R. Li, X.-M. Zhang, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 2701-2707.
- [244] A. V. Pavlyuk, V. N. Davydov, M. G. Mys'kiv, *Russ. J. Coord. Chem.* **2003**, 29, 199-202; *Koord. Khim.* **2003**, 29, 213-216.
- [245] M. Kabak, Y. Elerman, C. Ünaleroğlu, Y. Mert, T. N. Durlu, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2000**, 56, e66-e67.
- [246] T. A. Annan, R. K. Chadha, D. G. Tuck, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1991**, 47, 151-153.
- [247] D. Schneider, A. Schier, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **2004**, 59, 1395-1399.
- [248] F. Lissner, Th. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1119-1124.
- [249] S. Lorenzo, C. Horn, D. Craig, M. Scudder, I. Dance, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 401-405.
- [250] M. Leitl, Private Communication, **2013**
- [251] C. A. Bayse, L. K. Harper, J. L. Ming, R. D. Pike, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 11234-11251.
- [252] T. Komm, D. Biner, A. Neels, K. W. Krämer, *Crystals*, **2012**, 2, 1434-1440.
- [253] X. Liu, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2007**, 63, m2651.
- [254] J. R. Boehm, A. L. Balch, K. F. Bizot, J. H. Enemark, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 501-508.
- [255] C. Rømming, K. Wærstad, *Chem. Commun.* **1965**, 299-300.
- [256] E. A. Goreschnik, M. G. Mys'kiv, *J. Struct. Chem.* **2004**, 45, 276-280.
- [257] W. Wang, L. Zhang, X.-B. Xu, Q. Ye, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, 14, 626-631.
- [258] F. Schödel, U. Tutsch, F. Isselbacher, D. Schweitzer, I. Sängler, M. Bolte, J. W. Bats, J. Müller, M. Lang, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1205-1211.
- [259] A. B. Mukhopadhyay, M. Dolg, C. Oligschleger, *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 8734-8739.
- [260] R. L. Freed, R. C. Rouse, D. R. Peacor, *Am. Mineral.* **1993**, 78, 190-194.
- [261] P. B. Moore, *Am. Mineral.* **1970**, 55, 1146-1166.
- [262] F.-K. Zhao, M. Liu, X.-L. Guo, D.-H. Wei, Y.-Y. Niu, H.-W. Hou, Y.-T. Fan, M.-S. Tang, *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.* **2009**, 39, 441-444.
- [263] M. M. Kimani, D. VanDerveer, J. L. Brumaghim, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2011**, 67, m208-m210.
- [264] H. Hartl, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **1975**, 31, 1781-1783.
- [265] F. Gschwind, O. Sereda, K. M. Fromm, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 10535-10547.

- [266] J.-K. Cheng, Y.-G. Yao, J. Zhang, Z.-J. Li, Z.-W. Cai, X.-Y. Zhang, Z.-N. Chen, Y.-B. Chen, Y. Kang, Y.-Y. Qin, Y.-H. Wen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7796-7797.
- [267] A. Pfitzner, H. D. Lutz, *Z. Kristallogr.* **1993**, *205*, 165-175.
- [268] S. Andersson, S. Jagner, *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **1985**, *39*, 181-186.
- [269] H. Paulsson, A. Fischer, L. Kloo, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2004**, *60*, m548-m550.
- [270] P. Arya, A. Channa, P. J. Cragg, P. D. Prince, J. W. Steed, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 440-447.
- [271] E. C. Constable, G. Zhang, C. E. Housecroft, M. Neuburger, S. Schaffner, W.-D. Woggon, J. A. Zampese, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 2166-2173.
- [272] D. A. Harvey, C. J. L. Lock, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1986**, *42*, 799-801.
- [273] M. Zabel, V. I. Pawlowski, A. L. Poznyak, *J. Struct. Chem.* **2006**, *47*, 585-588.
- [274] W. Xie, Z. Gao, W.-P. Pan, D. Hunter, A. Singh, R. Vaia, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2979-2990.
- [275] R. Dasari, L. M. Y. Banuls, M. Masi, S. C. Pelly, V. Mathieu, I. R. Green, W. A. L. van Otterlo, A. Evidente, R. Kiss, A. Kornienko, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2014**, *24*, 923-927.
- [276] C. E. Hudson, D. J. McAdoo, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* **1998**, *9*, 138-148.
- [277] S. Chempath, B. R. Einsla, L. R. Pratt, C. S. Macomber, J. M. Boncella, J. A. Rau, B. S. Pivovar, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 3179-3182.
- [278] C. S. Macomber, J. M. Boncella, B. S. Pivovar, J. A. Rau, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2008**, *93*, 225-229.
- [279] S. Chempath, J. M. Boncella, L. R. Pratt, N. Henson, B. S. Pivovar, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 11977-11983.
- [280] H. Long, K. Kim, B. S. Pivovar, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 9419-9426.
- [281] J. B. Edson, C. S. Macomber, B. S. Pivovar, J. M. Boncella, *J. Membr. Sci.* **2012**, *399-400*, 49-59.
- [282] B. Freckmann, K.-F. Tebbe, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1980**, *35*, 1319-1321.
- [283] J. R. D. DeBord, Y.-J. Lu, C. J. Warren, R. C. Haushalter, J. Zubietta, *Chem. Commun.* **1997**, *15*, 1365-1366.
- [284] T. Röttgers, W. S. Sheldrick, *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 271-279.
- [285] H. Hartl, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 359-360; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 378-379.

- [286] E. Jalilian, S. Lidin, *Solid State Sci.* **2011**, 13, 768-772.
- [287] H. Hartl, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1929-1931; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 1841-1842.
- [288] A. Nurtaeva, E. M. Holt, *J. Chem. Crystallogr.* 2002, 32, 337-346.
- [289] B. L. Allwood, P. I. Moysak, H. S. Rzepa, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1127-1129.
- [290] M. M. Heravi, F. Derikvand, M. Ghassemzadeh, B. Neumüller, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 6243-6245.
- [291] B. Yotnoi, S. Yimklan, T. J. Prior, A. Rujiwatra, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2009**, 19, 306-313.
- [292] T. S. Lobana, P. Kaur, T. Nishioka, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3766-3767.
- [293] S. Pohl, R. Lotz, W. Saak, D. Haase, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 355-357; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 344-345.
- [294] K. Nilsson, Å. Oskarsson, *Acta Chem. Scand. Ser. A*, **1985**, 39, 663-666.
- [295] M. Massaux, M. J. Bernard, M.-T. Le Bihan, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1971**, 27, 2419-2424.
- [296] M. Massaux, M. J. Bernard, M.-T. Le Bihan, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr.* **1969**, 92, 118-125.
- [297] M. Wachhold, W. S. Sheldrick, *J. Solid State Chem.* **1997**, 134, 364-375.

6. Softwareverzeichnis

- [S1] STOE WinXPOW, Version 3.0.2.1, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2011**.
- [S2] X-Area Softwarepaket, Version 1.35, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2006**.
- [S3] X-RED 1.26, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2004**.
- [S4] X-SHAPE 2.05, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2004**.
- [S5] CrysAlisPro, Softwarepaket, Version 171.36.28 Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, England **2006**.
- [S6] R. C. Clark, J. S. Reid, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1995**, 51, 887-897.
- [S7] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Gualardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 343-350.
- [S8] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, 40, 786-790.
- [S9] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, 64, 112-122.
- [S10] L. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 837-838.
- [S11] A. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **2003**, 36, 7-13.
- [S12] Endeavour, Version 1.7e, Crystal Impact GbR, Bonn, **2010**.
- [S13] Varian Resolutions Pro Software, Molecular Spectroscopy Solutions, Version 4.1.0.101, Varian Inc., 2006.

7. Anhang

7. 1. Verwendete Chemikalien

Feststoff	Hersteller	Reinheit
Kupfer(I)chlorid*	Alfa Aesar	97%
Kupfer(I)bromid*	Riedel de Haen	99%
Kupfer(I)iodid*	Fluka	≥99.8%
Kaliumchlorid	Sigma	99.0%
Kaliumbromid	Merck	99.5%
Kaliumiodid	Merck	99.0-100.5%
Benzyltriethylammoniumiodid	TCI	98%
Dabco	Sigma Aldrich	98%
tert-Butanol [#]	Roth	>99.0%

*) Chemikalie wurde vor der Verwendung aufgereinigt; [#]) Schmelzpunkt bei 26 °C

Flüssigkeit	Hersteller	Reinheit
konz. HCl (37%)	Fisher Chemical	p. A.
konz. HBr (48%)	Merck	p. A.
konz. HI (57%)	Merck	p. A.
N,N-Diisopropylethylamin	Acros Organics	98+%
N-Methylpiperidin	Acros Organics	99%
N,N,N',N'-	Fluka	99%
Tetramethylethyldiamin		
Pyridin	Merck	p. A.
Methanol	Merck	≥99.9%
Ethanol	Merck	p. A.
Aceton	Merck	for Analysis
Acetonitril	Merck	for Analysis
Chloroform	Merck	p. A.

7. 2. Pulverdiffraktogramme

In diesem Kapitel sind Abbildungen aller Pulverdiffraktogramme der in dieser Arbeit behandelten Verbindungen gezeigt. Aus Einkristalldaten simulierte Diffraktogramme sind jeweils mit negativer Intensität aufgetragen. Von $[\text{DabcoEt}_2][\text{Cu}_4\text{Br}_8]$ (**8**) und $[\text{TmedaH}_2][\text{Cu}_{12}\text{I}_{16}]$ (**26**) sind keine Diffraktogramme gezeigt, da diese Verbindungen nur als Nebenphasen auftreten.

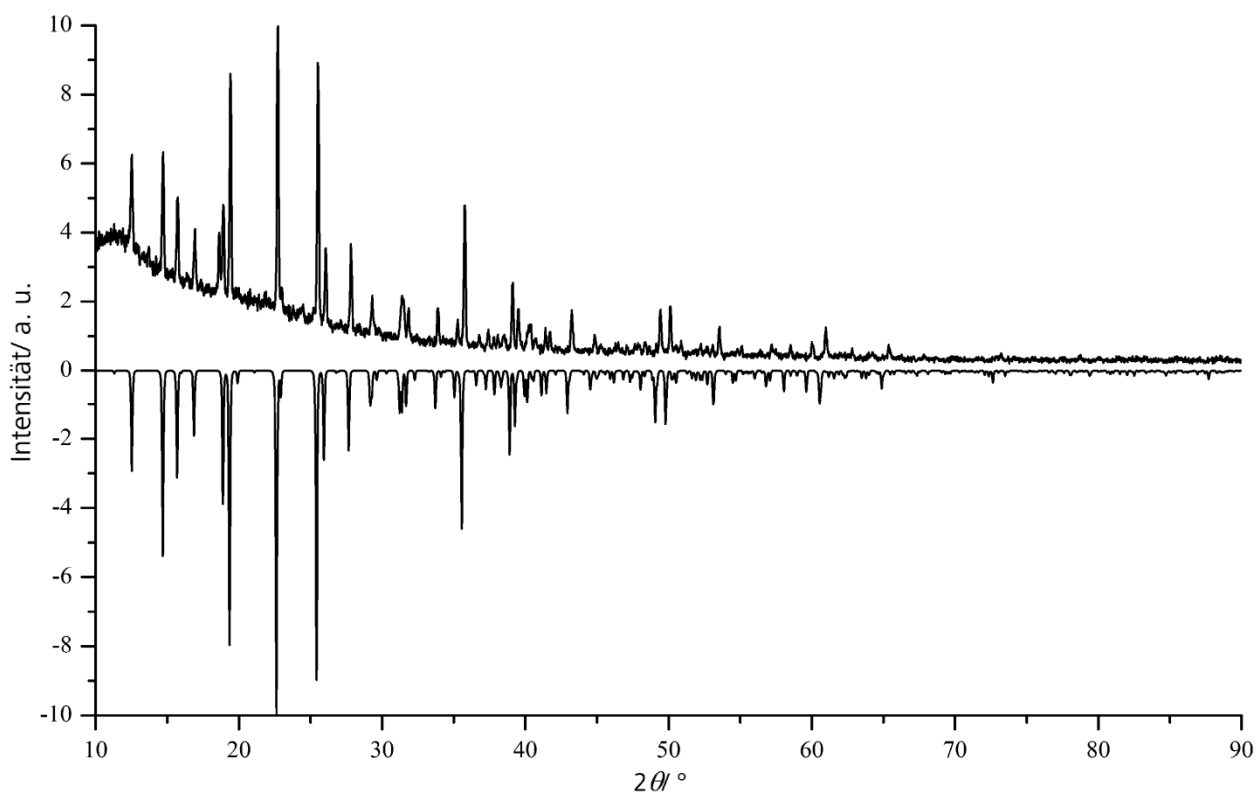
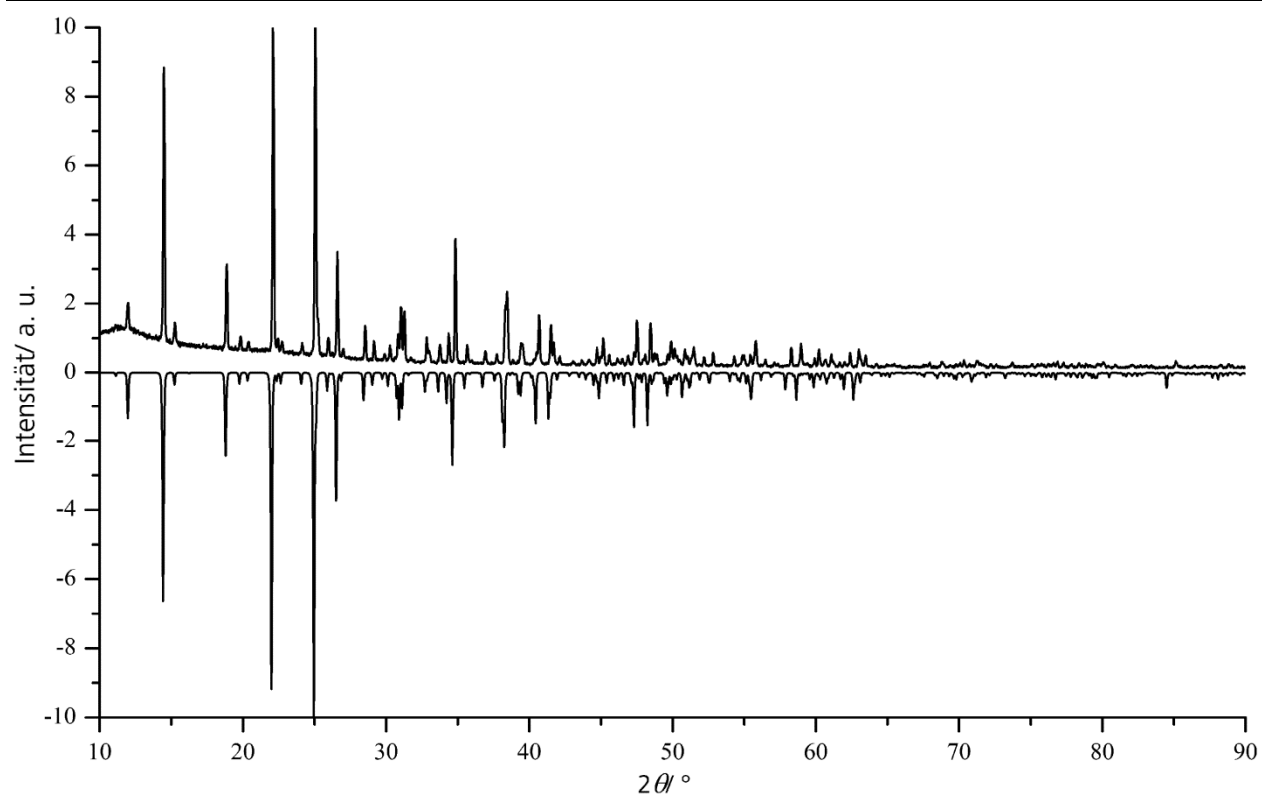
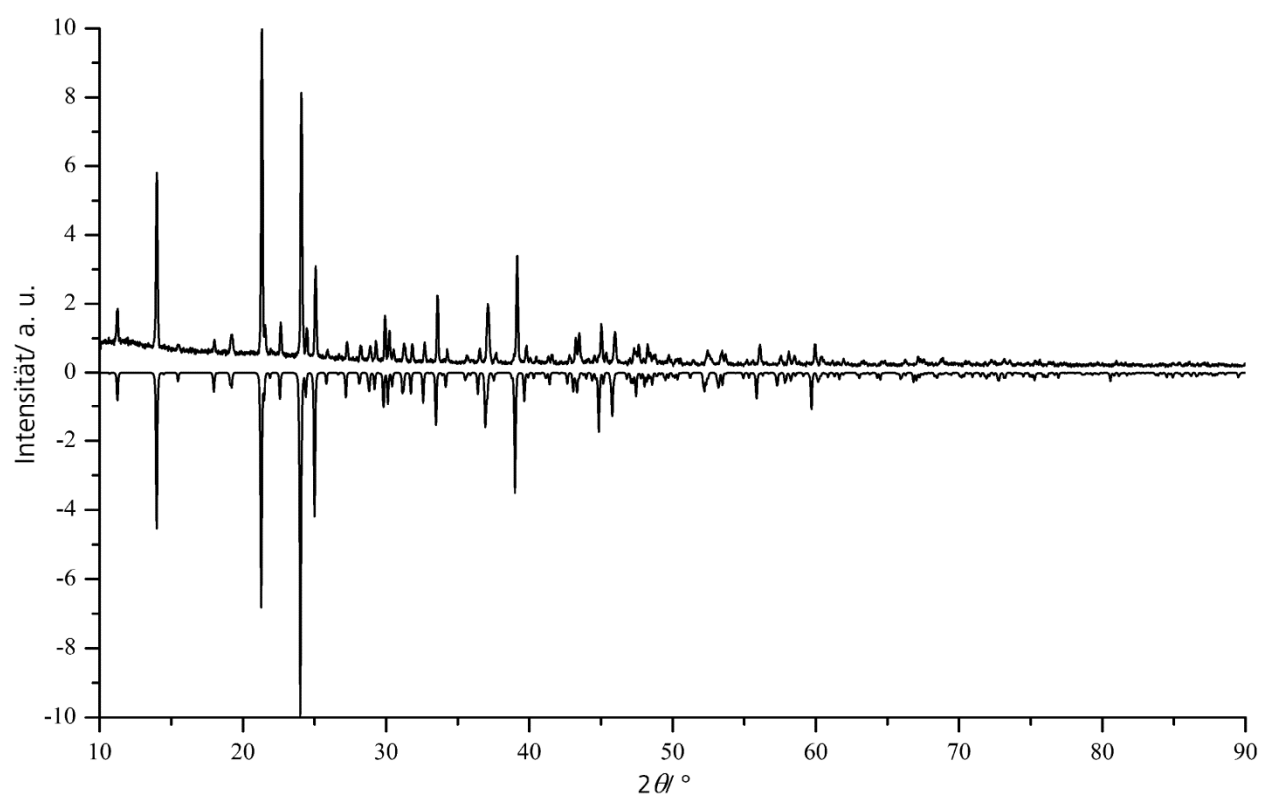


Abb. 7.2.1. Pulverdiffraktogramm von $[\text{DabcoH}_2][\text{CuCl}_3]$ (**1**).

**Abb. 7.2.2.** Pulverdiffraktogramm von [DabcoH₂][CuBr₃] (**2**).**Abb. 7.2.3.** Pulverdiffraktogramm von [DabcoH₂][CuI₃] (**3**).

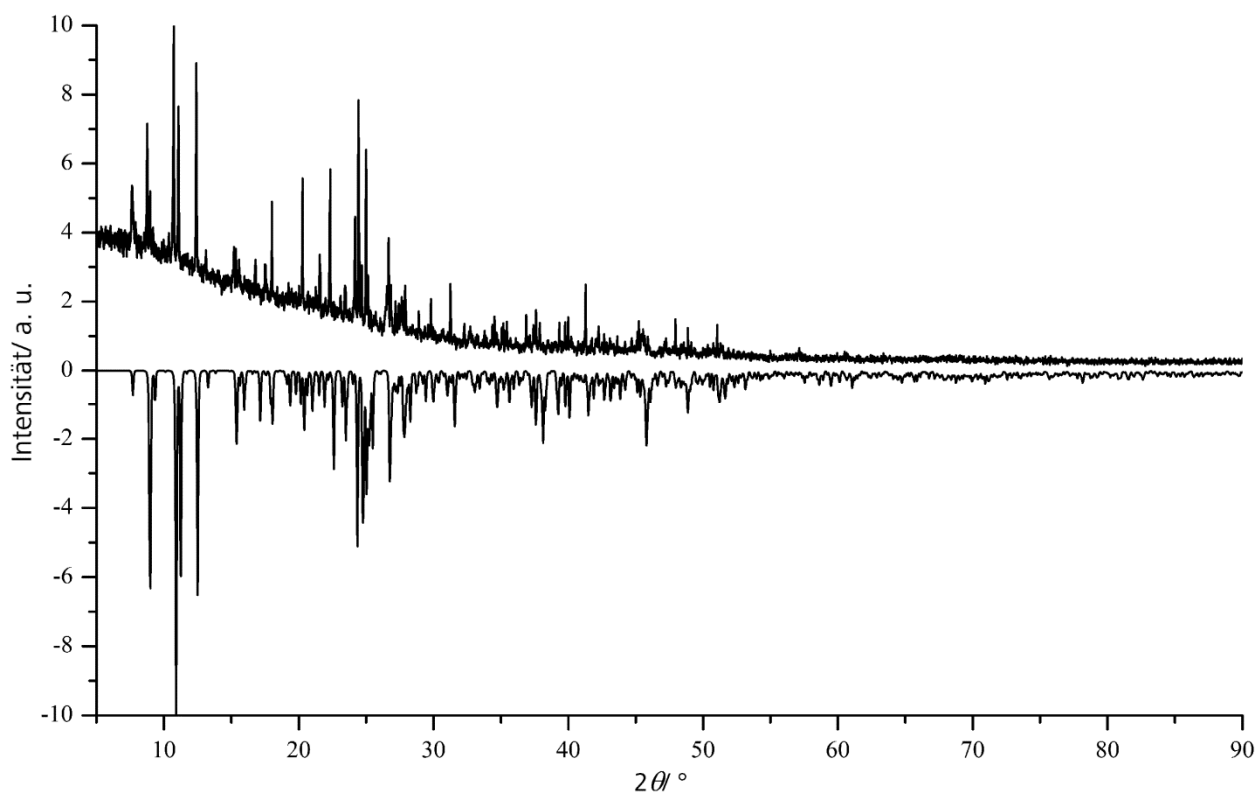


Abb. 7.2.5. Pulverdiffraktogramm von $[\text{HNMeipip}]_3[\text{Cu}_2\text{I}_5]$ (4).

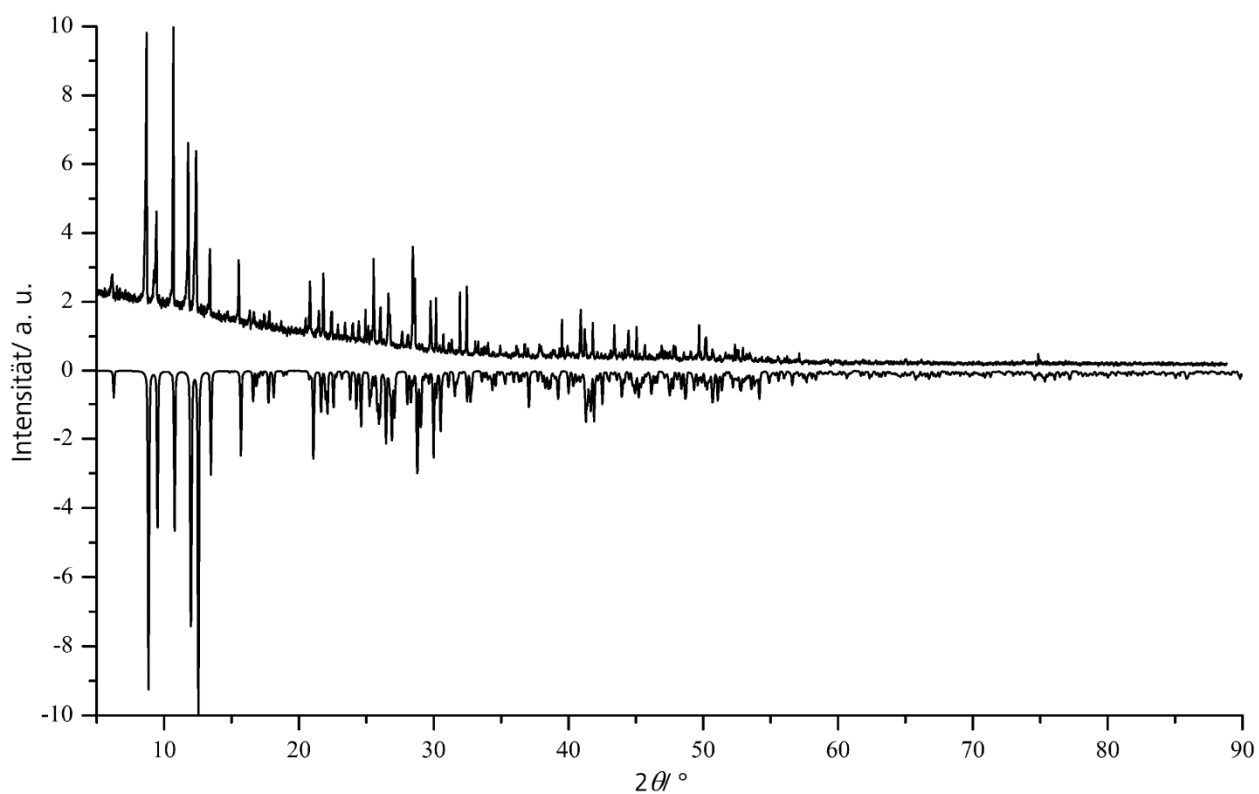
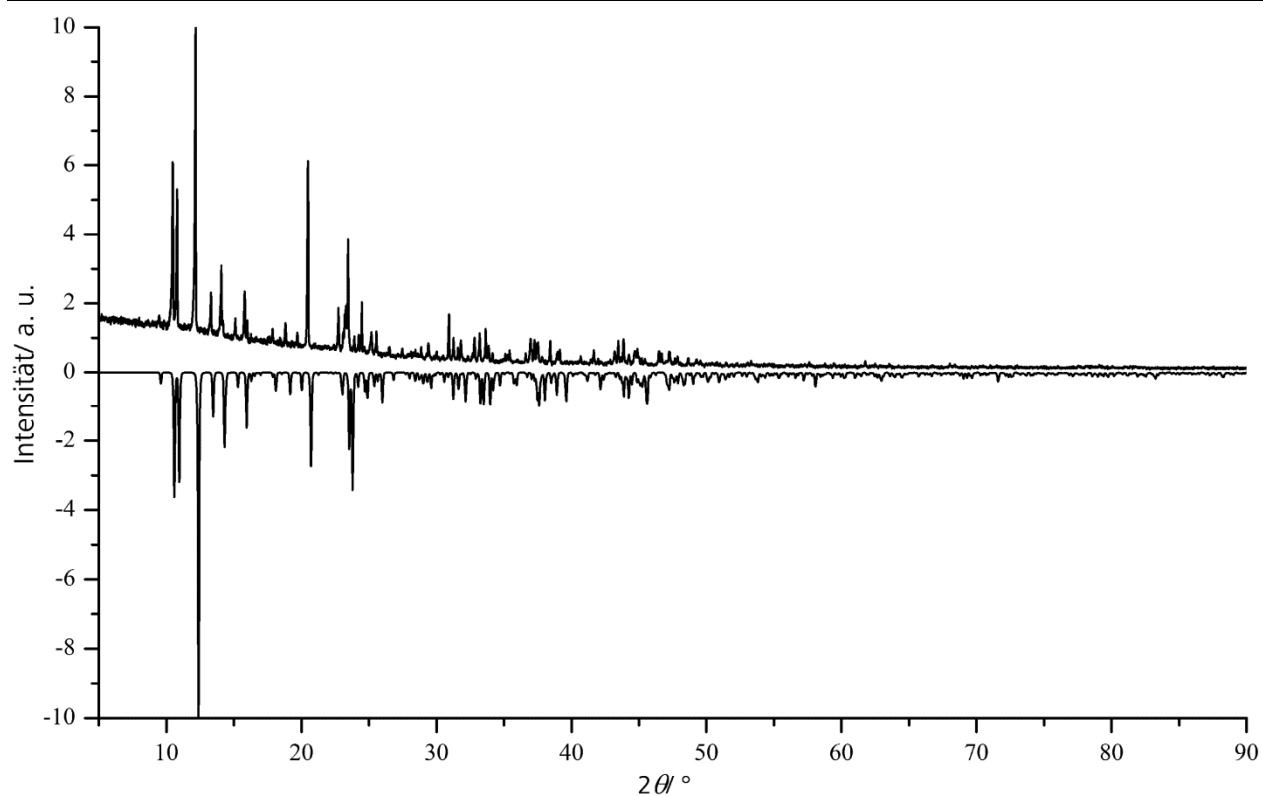
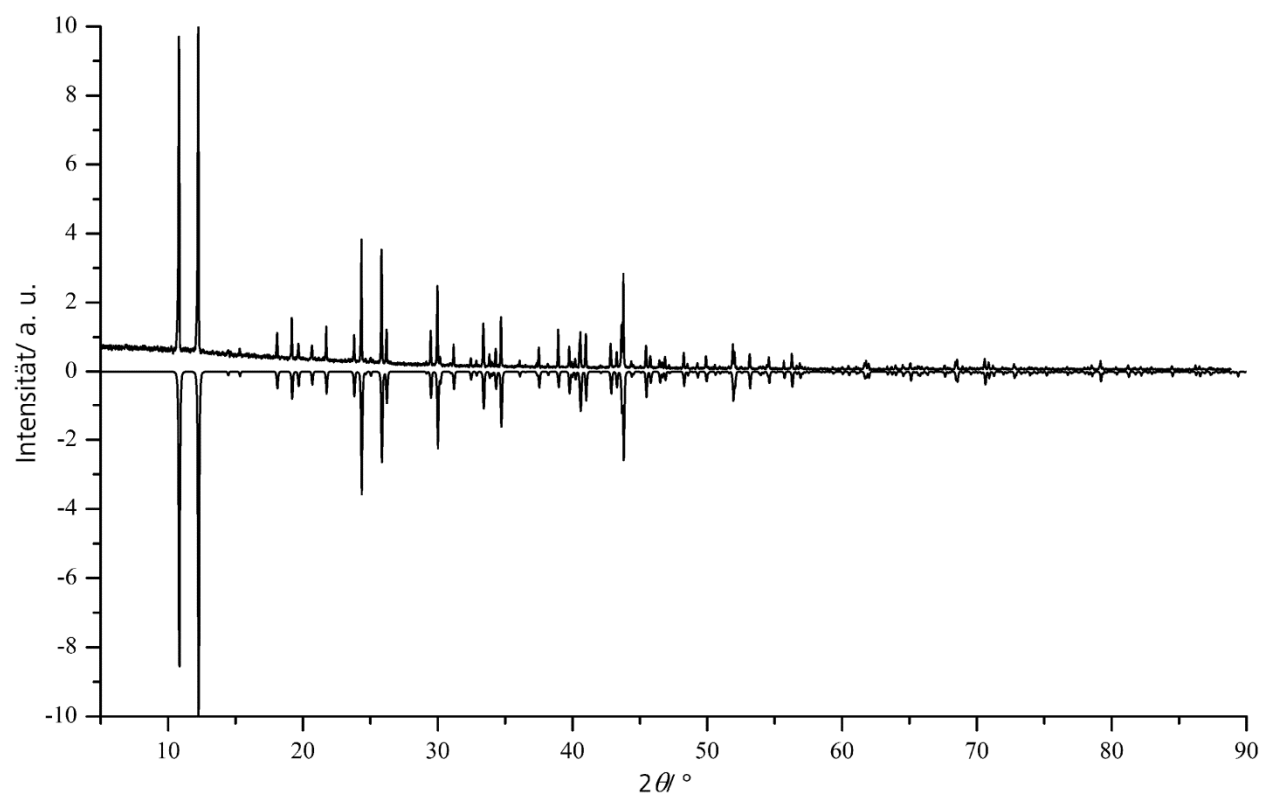


Abb. 7.2.5. Pulverdiffraktogramm von $[\text{HNMeipip}]_3[\text{Cu}_3\text{Br}_6]$ (5).

**Abb. 7.2.6.** Pulverdiffraktogramm von $[\text{Cu}_2\text{I}_2(\text{Tmeda})_2]$ (6).**Abb. 7.2.7.** Pulverdiffraktogramm von $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{Tmeda})_2]$ (7).

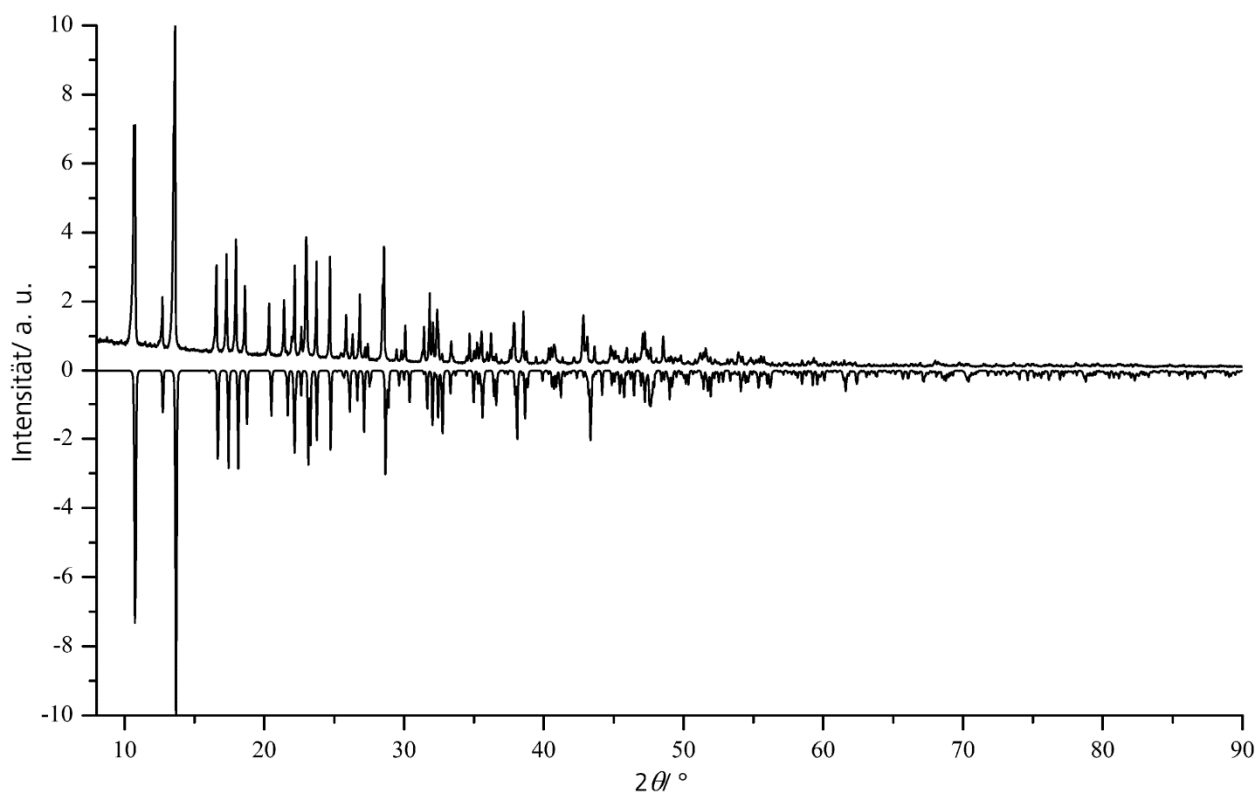


Abb. 7.2.8. Pulverdiffraktogramm von [DabcoEt]₂[Cu₂Br₄] (**9**).

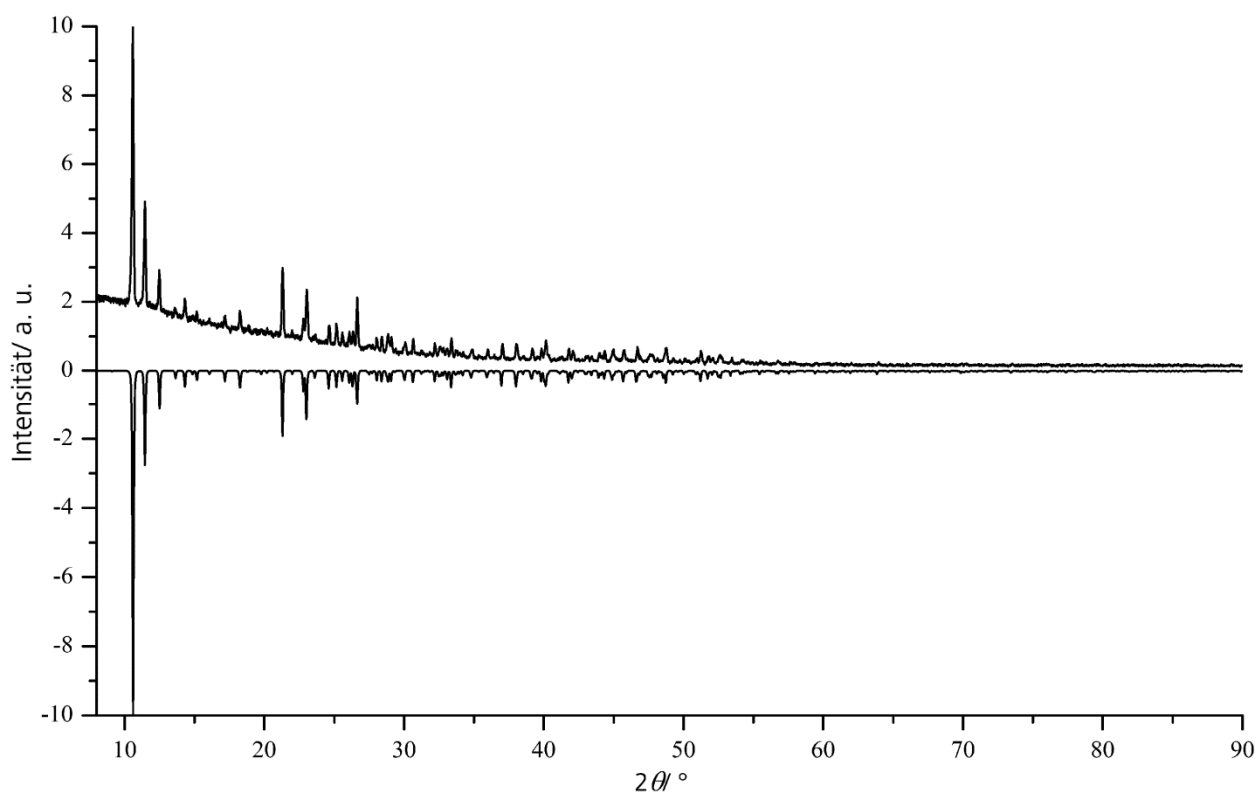


Abb. 7.2.9. Pulverdiffraktogramm von [DabcoEt]₂[Cu₄Br₆] (**10**).

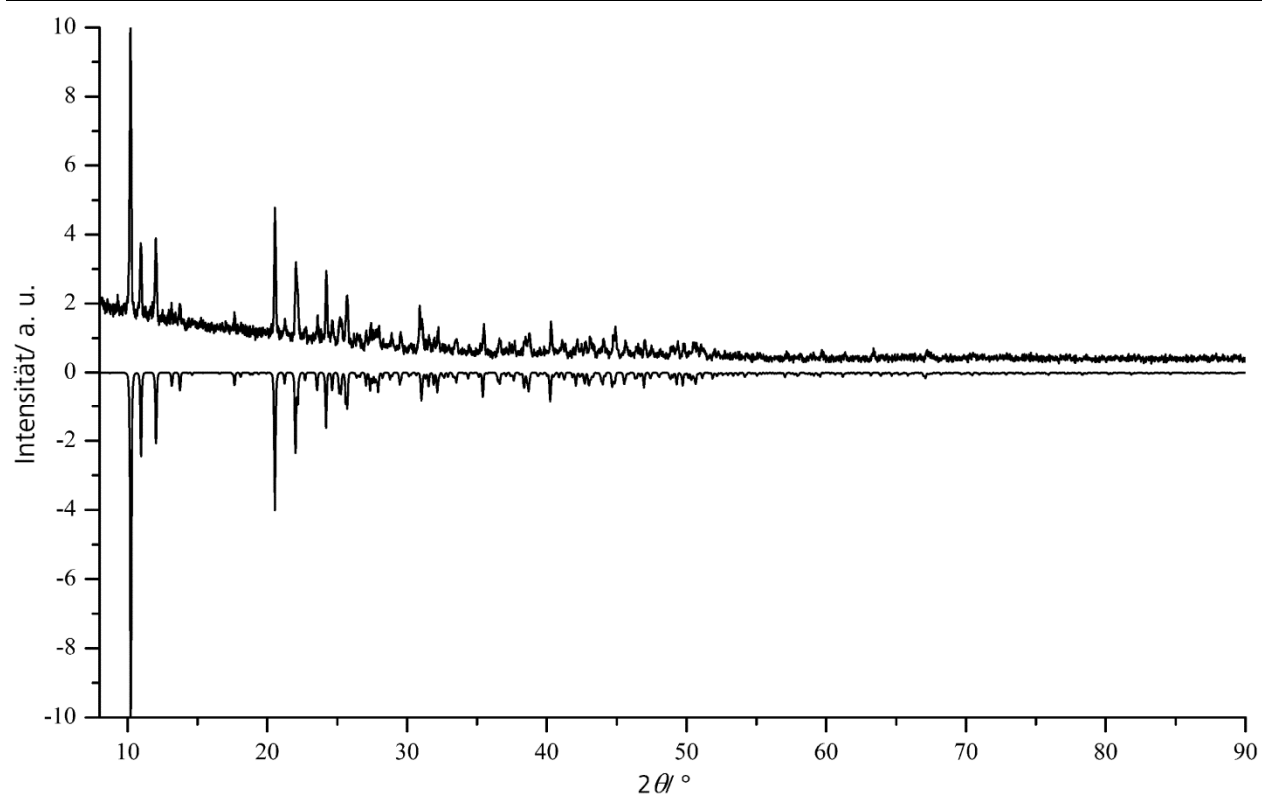


Abb. 7.2.10. Pulverdiffraktogramm von $[\text{DabcoEt}]_2[\text{Cu}_4\text{I}_6]$ (**11**).

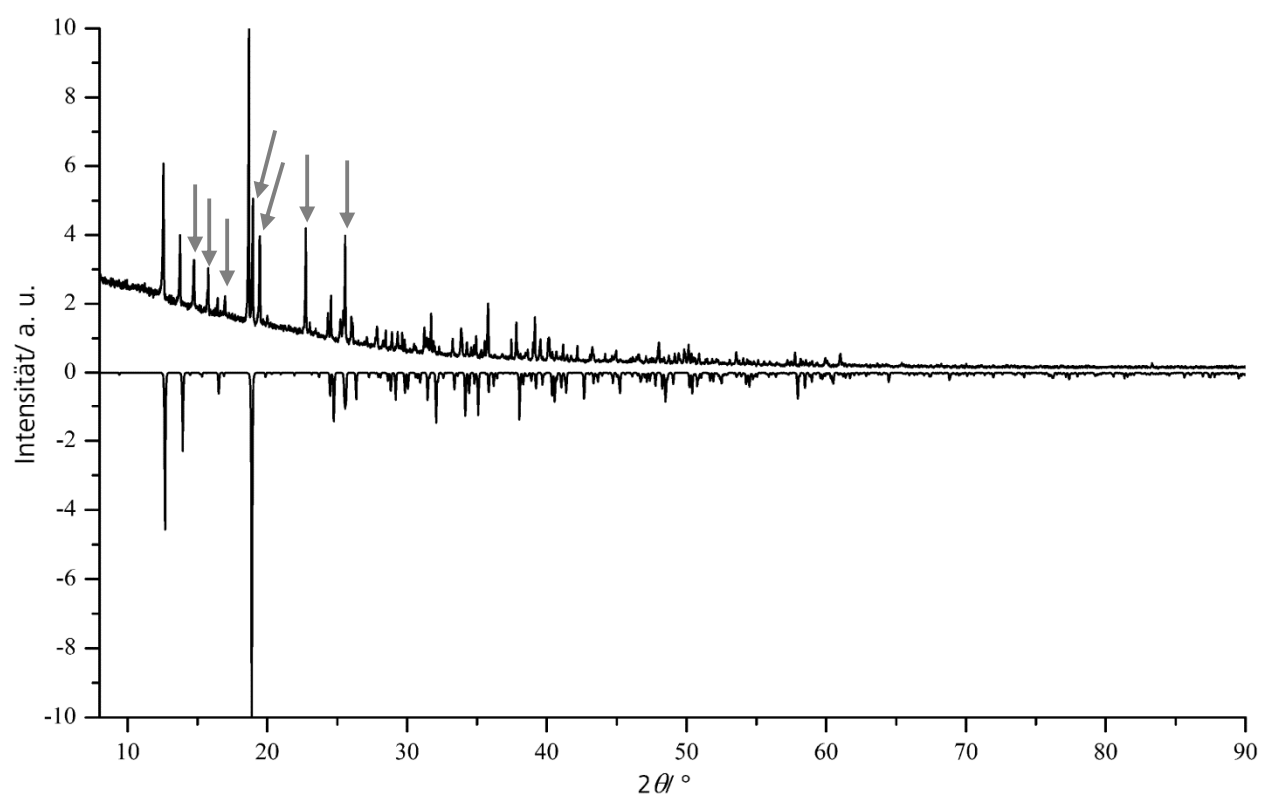


Abb. 7.2.11. Pulverdiffraktogramm von $[\text{DabcoH}_2][\text{Cu}_2\text{Cl}_4]$ (**12**)
mit (Pfeile) Fremdreflexen von $[\text{DabcoH}_2][\text{CuCl}_3]$ (**1**).

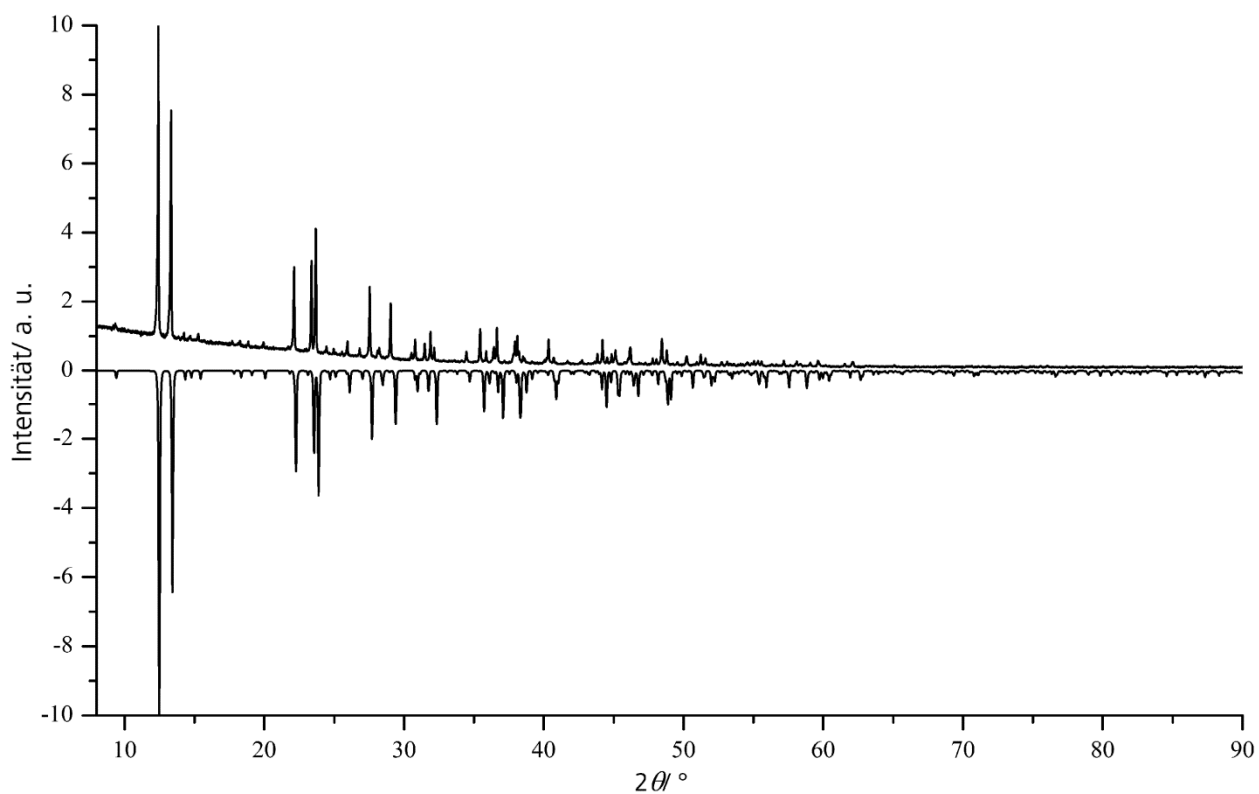


Abb. 7.2.12. Pulverdiffraktogramm von [TmedaH₂][Cu₂Cl₄] (**13**).

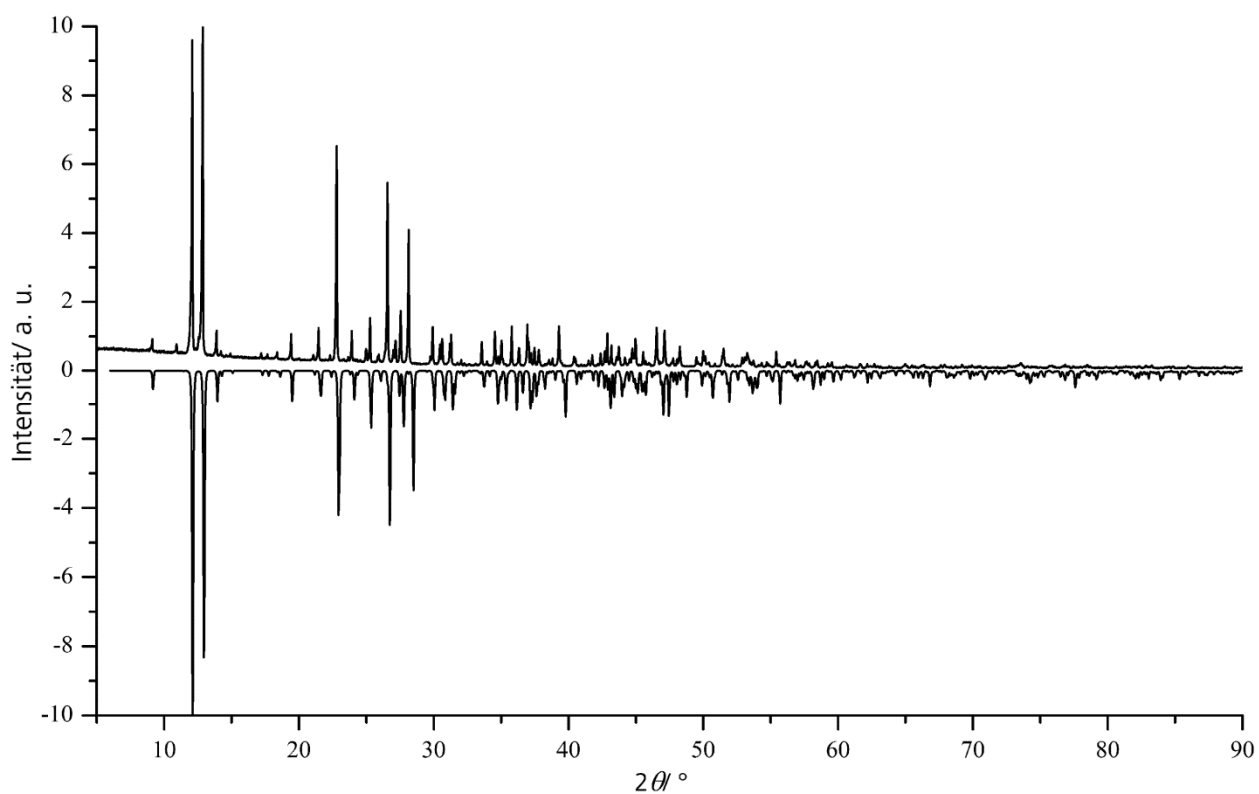


Abb. 7.2.13. Pulverdiffraktogramm von [TmedaH₂][Cu₂Br₄] (**14**).

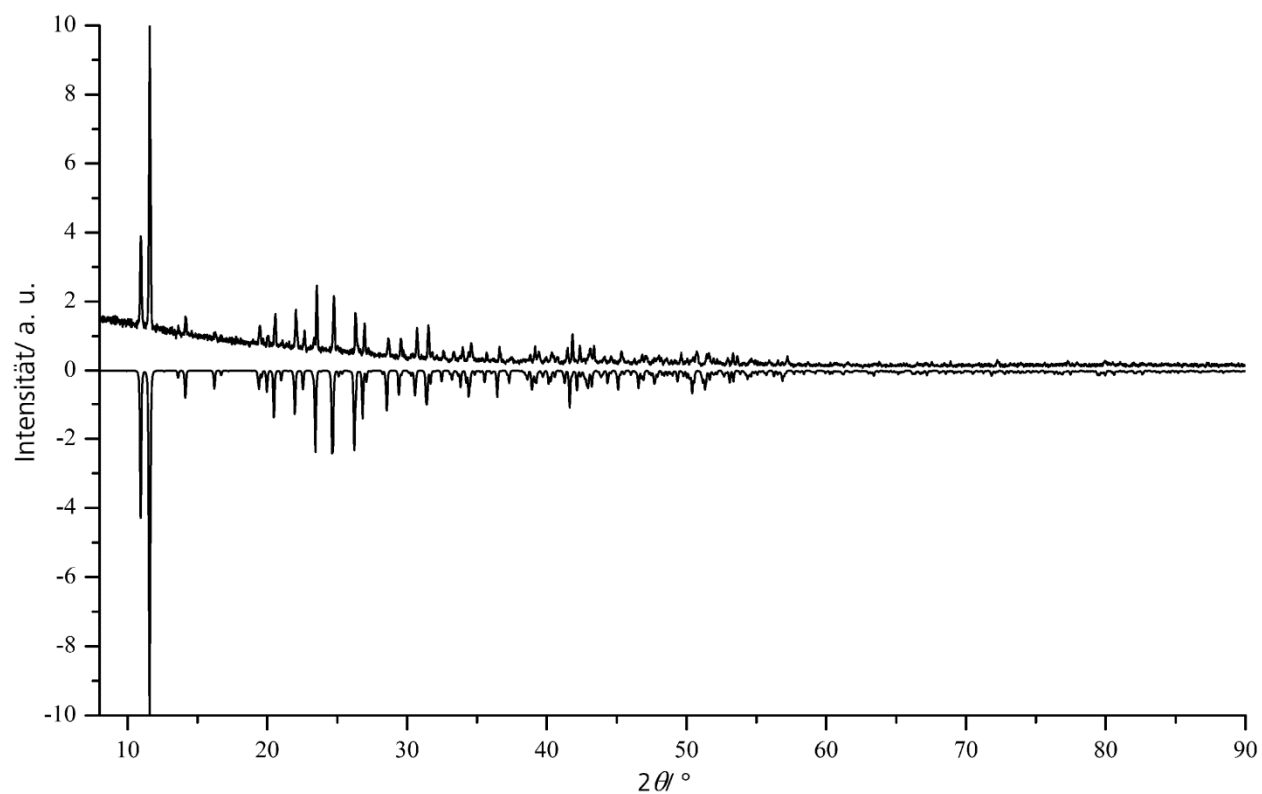


Abb. 7.2.14. Pulverdiffraktogramm von [DabcoMe₂][Cu₂Br₄] (**15**).

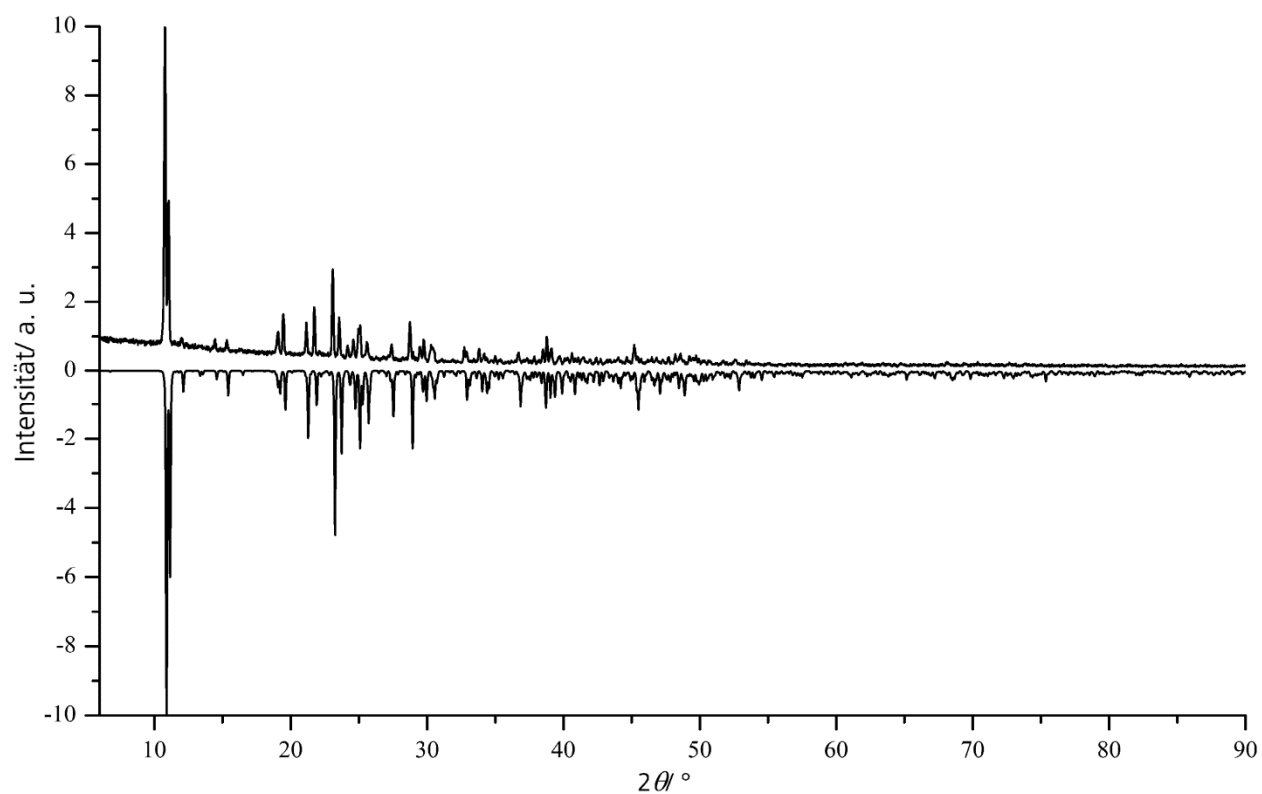


Abb. 7.2.15. Pulverdiffraktogramm von [DabcoMe₂][Cu₂I₄] (**16**).

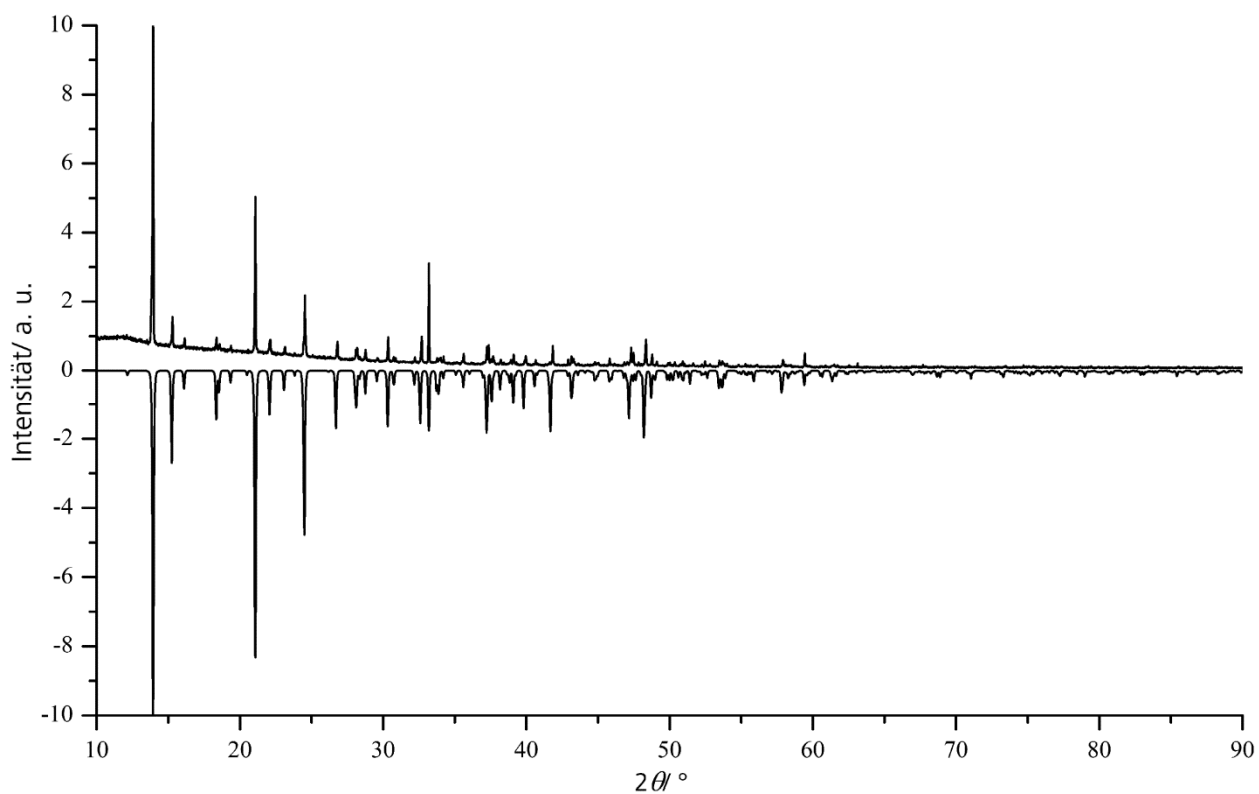


Abb. 7.2.16. Pulverdiffraktogramm von [DabcoH][Cu₂Br₃] (**17**).

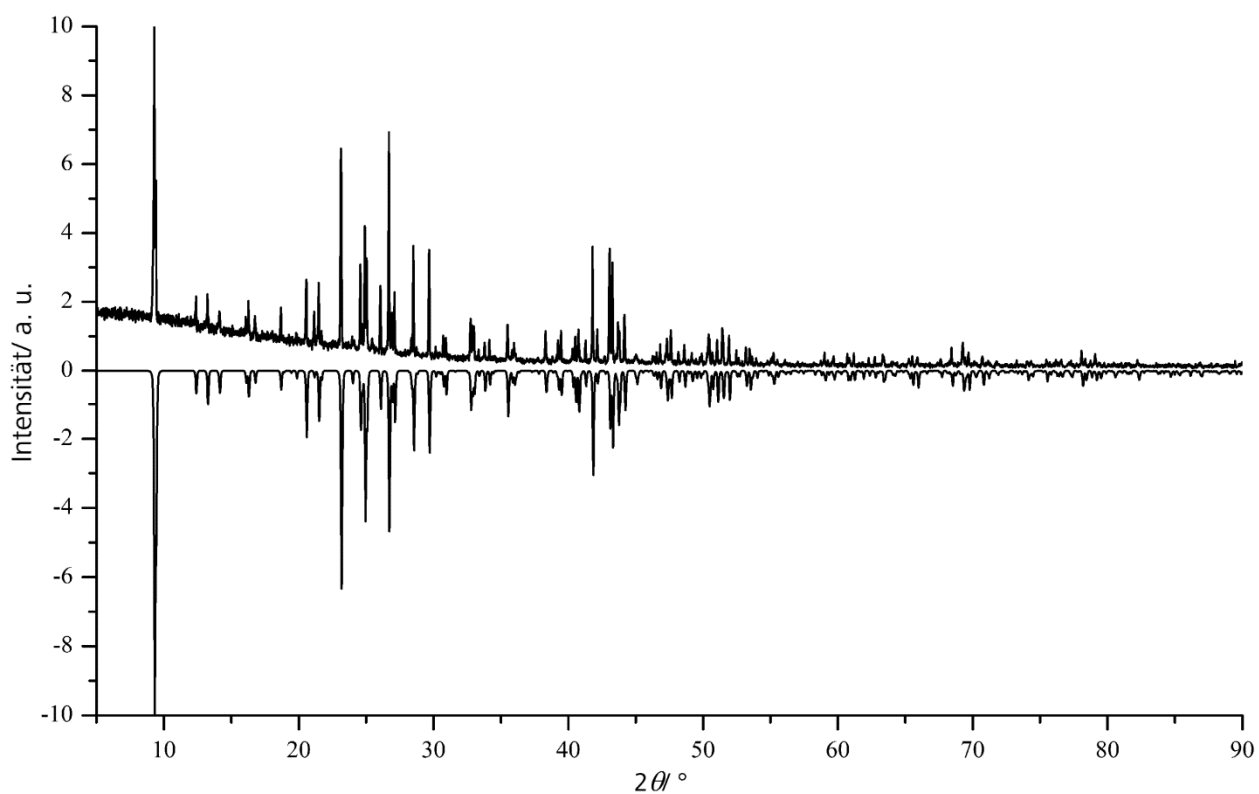
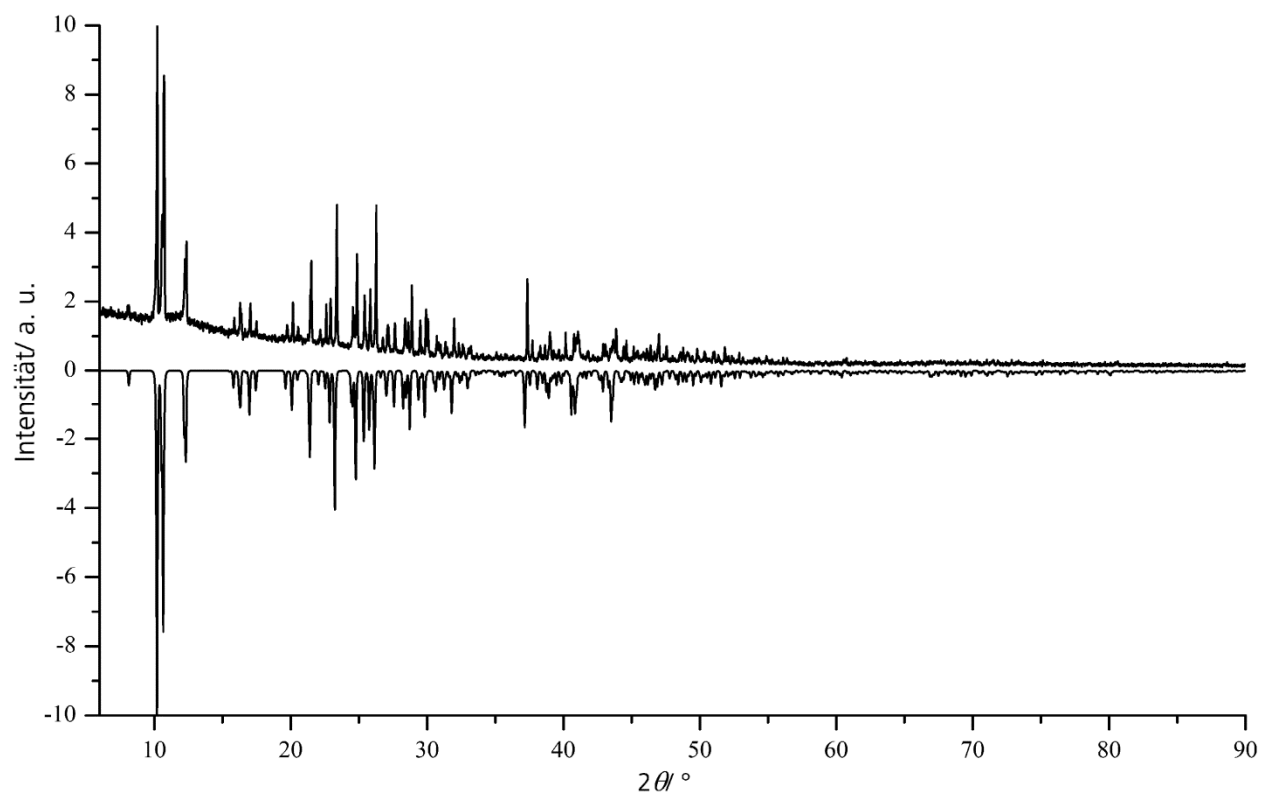
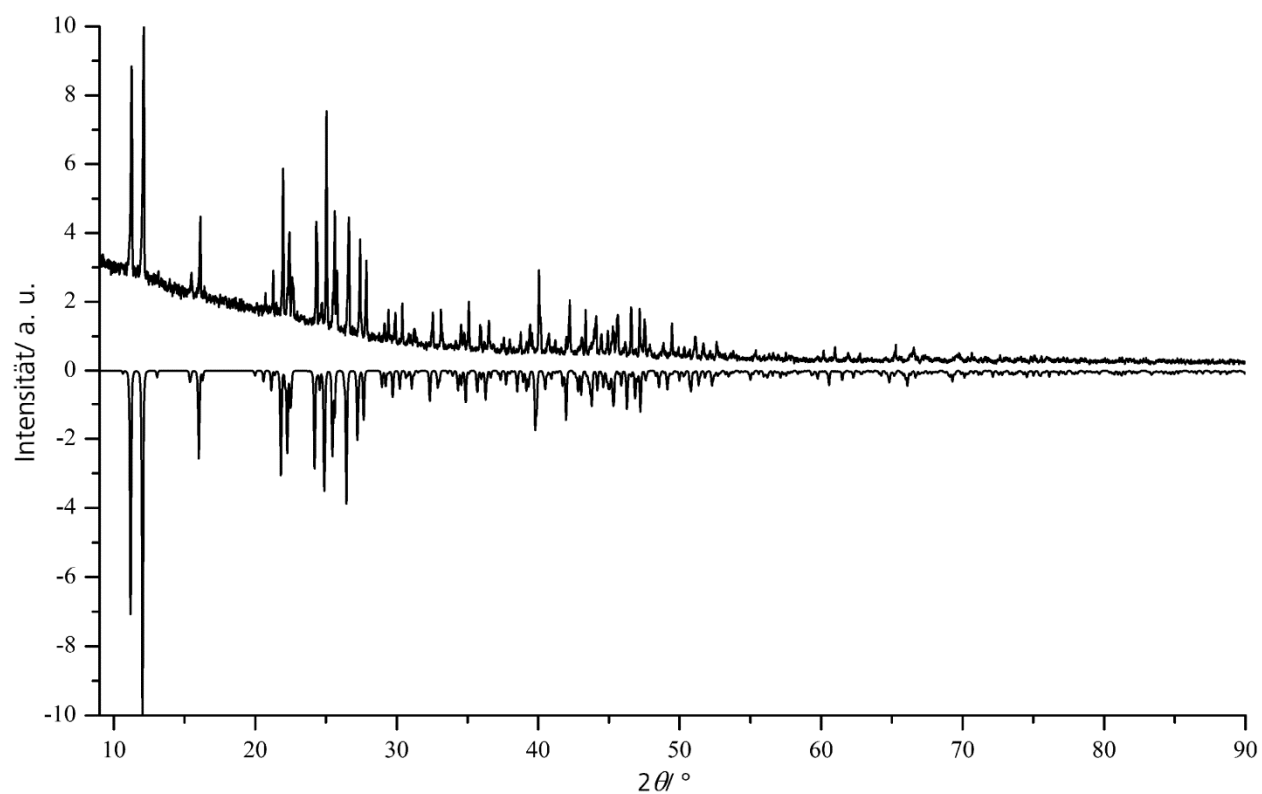


Abb. 7.2.17. Pulverdiffraktogramm von [DabcoH₂][Cu₃I₅] (**18**).

**Abb. 7.2.18.** Pulverdiffraktogramm von [HPyr]₃[Cu₃I₆] (**19**).**Abb. 7.2.19.** Pulverdiffraktogramm von [TmedaH₂][Cu₄I₆] (**20**).

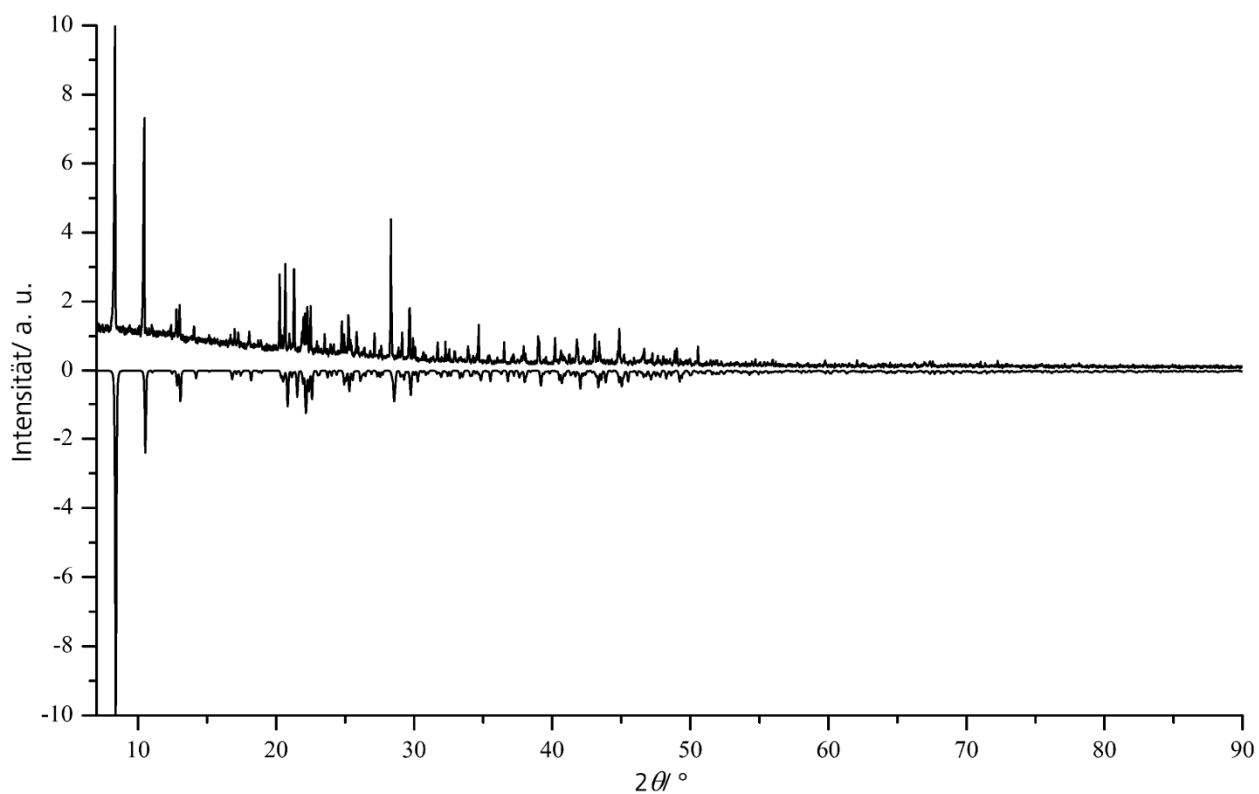


Abb. 7.2.20. Pulverdiffraktogramm von [BzINEt₃][Cu₂I₃] (**21**).

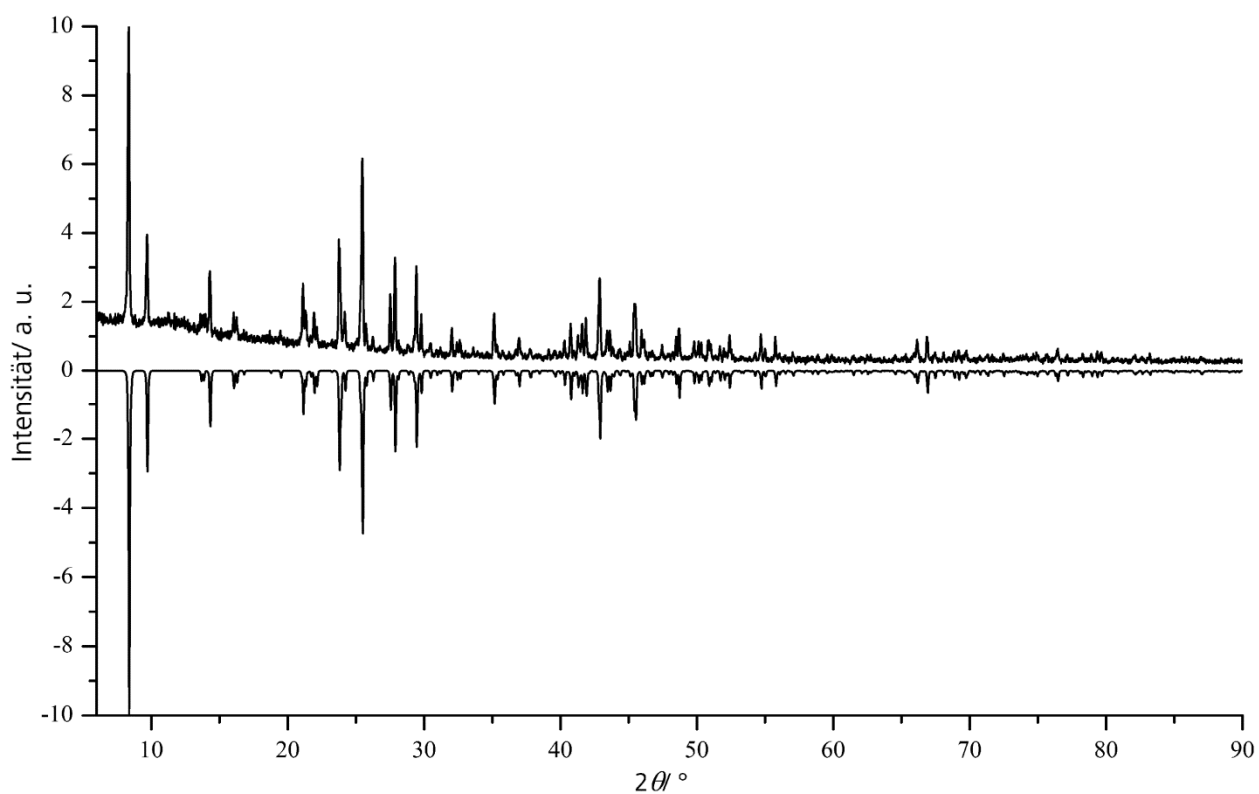


Abb. 7.2.21. Pulverdiffraktogramm von [DabcoH_{1.25}]₄[Cu₁₁I₁₆] (**23**).

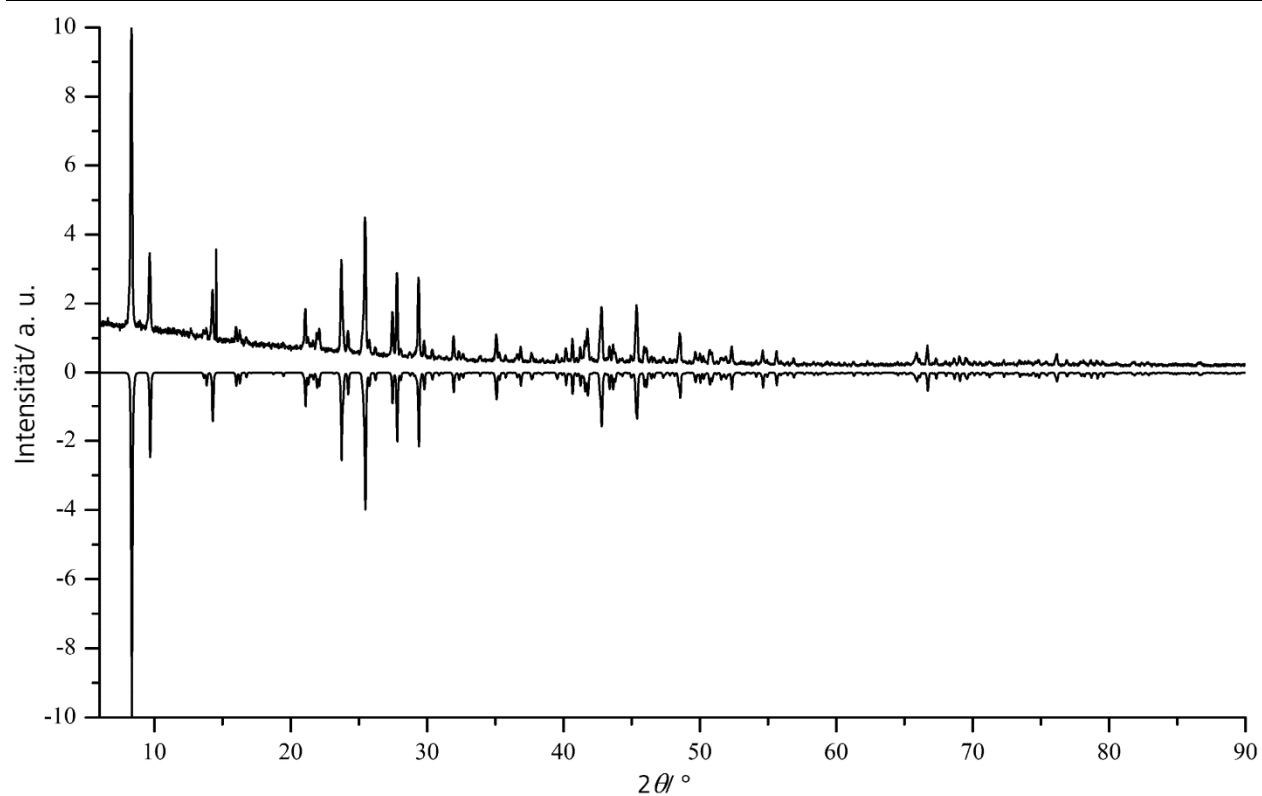


Abb. 7.2.22. Pulverdiffraktogramm von $[\text{DabcoH}_{1.075}]_4[\text{Cu}_{11.7}\text{I}_{16}]$ (**24**).

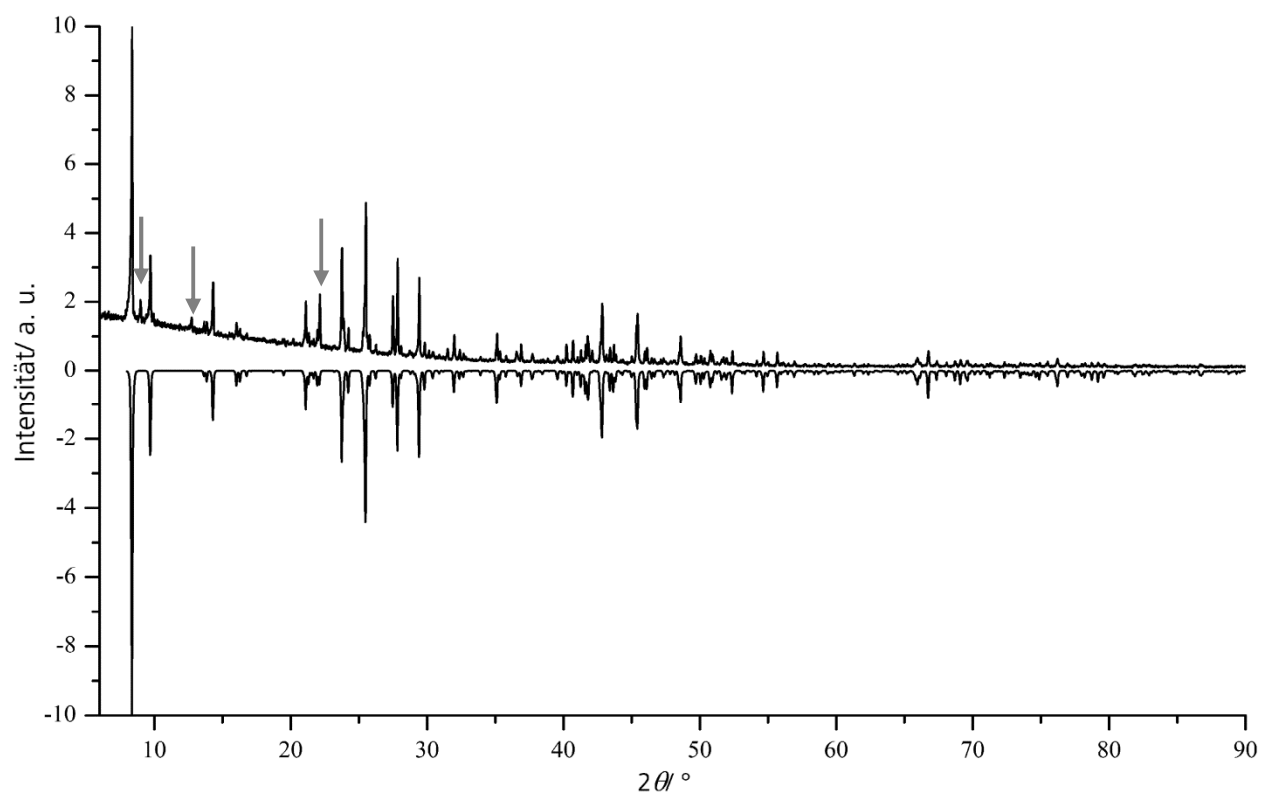
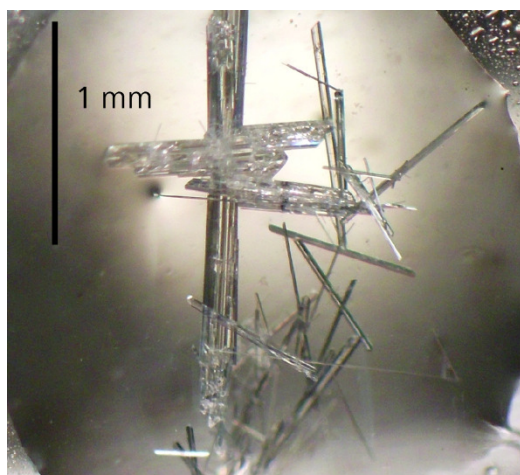


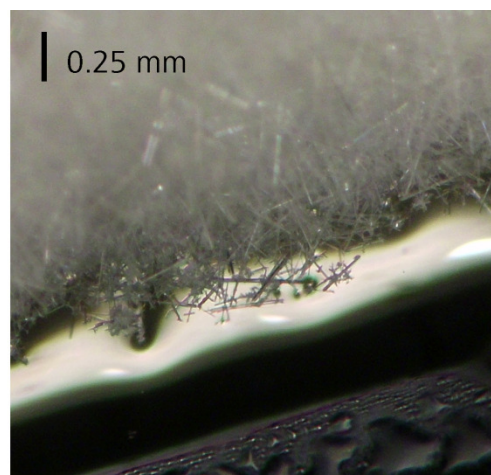
Abb. 7.2.23. Pulverdiffraktogramm von $[\text{DabcoH}_{1.028}]_4[\text{Cu}_{11.89}\text{I}_{16}]$ (**25**) mit (Pfeile) Fremdre reflexen.

7. 3. Auswahl kristalliner Produkte

Hier sind die kristallinen Produkte der Reaktion von Kupfer(I)iodid und Dabcodi(hydroiodid)monohydrat in Acetonitril und mit unterschiedlichen Additiven abgebildet. Ebenso sind die sichtbar gefärbten Produkte der Verbindungen $[\text{HPyr}]_3[\text{Cu}_3\text{I}_6]$ (**19**) und $[\text{Cu}(\text{en})(\text{enMe})]_2[\text{Cu}_7\text{I}_{11}]$ (**22**) gezeigt.



ACN/EtOH
ACN/MeOH



ACN
ACN/t-BuOH

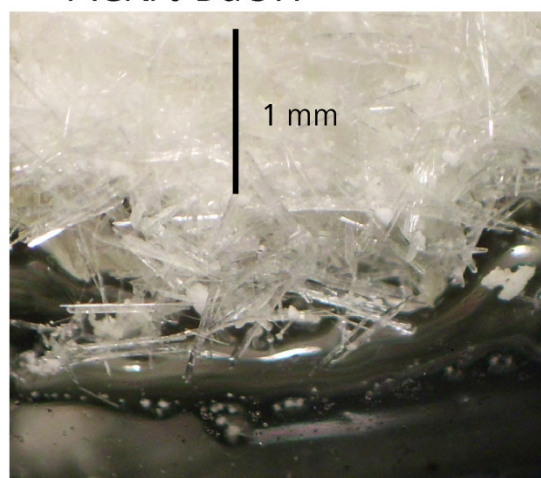
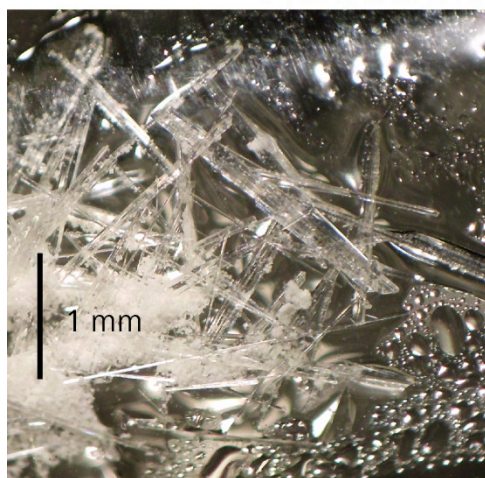
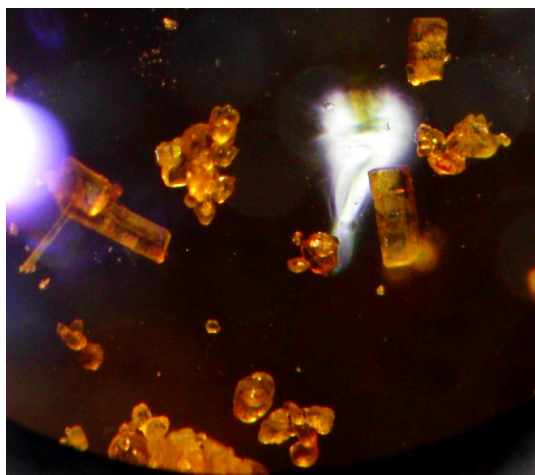
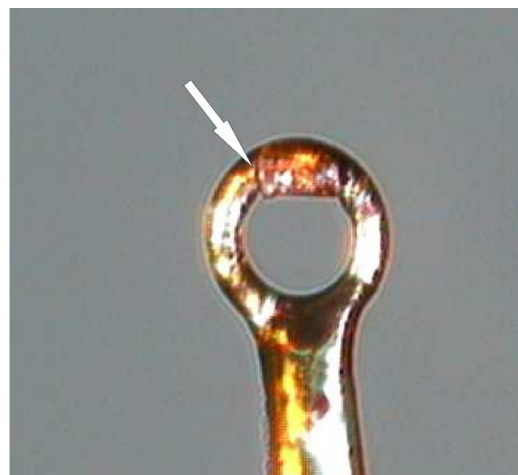


Abb. 7.3.1. Kristalline Produkte $[\text{DabcoH}_2][\text{Cu}_3\text{I}_5]$ (**18**) hergestellt in unterschiedlichen Reaktionsmedien.



$[\text{PyrH}]_3[\text{Cu}_3\text{I}_6]$ (**19**)



$[\text{Cu}(\text{en})(\text{enMe})]_2[\text{Cu}_7\text{I}_{11}]$ (**22**)

Abb. 7.3.2. Gelbliche Kristalle von **19** und (Pfeil) brauner Kristall von **22**.